



Impact de la répartition et des transferts d'eau sur les propriétés des matériaux de construction à base de chaux formulées

Marine Fourmentin

► To cite this version:

Marine Fourmentin. Impact de la répartition et des transferts d'eau sur les propriétés des matériaux de construction à base de chaux formulées. Autre. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : 2015PESC1100 . tel-01272066

HAL Id: tel-01272066

<https://theses.hal.science/tel-01272066>

Submitted on 10 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Marine Fourmentin

**Impact de la répartition et des transferts
d'eau sur les propriétés des matériaux de
construction à base de chaux formulées**

Soutenue le 25 septembre 2015 devant le jury composé de :

M	Christophe	Lanos	Rapporteur
M	André	Nonat	Rapporteur
M	Bernard	Kurek	Président du jury
M	Didier	Stemmelen	Examineur
M	Philippe	Coussot	Directeur de thèse
Mme	Paméla	Faure	Co-encadrante de thèse
Mme	Ulrike	Peter	Co-encadrante de thèse
M	Daniel	Daviller	Co-encadrant de thèse

Table des matières

Remerciements	7
Introduction	11
1 État de l’art	15
1.1 Le béton de chanvre	17
1.1.1 Mise en place	17
1.1.2 Problématiques liées aux transferts d’eau pendant la prise	19
1.1.3 Propriétés de transfert après la prise	21
1.1.4 Contexte de la thèse	22
1.2 Structure des mélanges ciment-chaux	24
1.2.1 La prise du ciment	24
1.2.2 La chaux	30
1.2.3 Effet de la chaux sur la prise du ciment	33
1.3 Le chanvre	33
1.3.1 Structure du chanvre	34
1.3.2 Caractérisation	36
1.3.3 Parallèle avec le bois	37
1.3.4 Autres granulats végétaux	38
1.4 Effet des extractibles sur la prise du ciment	39
1.4.1 Dégradation alcaline de la cellulose	39
1.4.2 Effet des sucres sur la prise du ciment [1]	40
1.4.3 Effets connus des extractibles sur la prise	41
1.5 Transferts d’eau en milieu poreux	41
1.5.1 Imbibition capillaire en milieu poreux	41
1.5.2 Déplacement d’un fluide en milieu poreux	42
1.6 Objectif de la thèse	42
2 Matériels et méthodes	45
2.1 Matériaux et protocoles	46
2.1.1 Matières premières	46
2.1.2 Protocoles de préparation des échantillons	49
2.1.3 Humidification des échantillons	54

2.1.4	Caractérisation des mélanges	56
2.2	Techniques utilisées	58
2.2.1	Résonance Magnétique Nucléaire	58
2.2.2	Rhéométrie	72
2.2.3	Calorimétrie isotherme	75
3	Structure des pâtes ciment-chaux	77
3.1	Etude de la prise du ciment	79
3.1.1	Suivi de prise par RMN	79
3.1.2	Suivi de prise par rhéométrie	84
3.1.3	Comparaison des mesures de RMN et de rhéométrie	93
3.2	Evolution de la structure d'une pâte de chaux	95
3.2.1	Suivi du vieillissement par RMN	96
3.2.2	Suivi du vieillissement par rhéométrie	97
3.2.3	Comparaison des mesures de RMN et de rhéométrie	102
3.2.4	Effet de la concentration solide	104
3.2.5	Effet de la surface spécifique	105
3.3	Structure d'une pâte de ciment et chaux au cours de la prise	106
3.3.1	Mesure préliminaire	106
3.3.2	Comparaison avec le ciment	107
3.3.3	Influence de la concentration en chaux	110
3.3.4	Influence de la surface spécifique de la chaux	111
3.4	Effet de la présence de chanvre sur la prise	112
3.4.1	Effet des extractibles sur la prise	112
3.4.2	Effet de la présence de chanvre dans la pâte de ciment	115
3.4.3	Effet de la présence de chaux	119
3.5	Conclusion	120
4	Transferts d'eau dans la chènevotte	123
4.1	Mesures par pesées	124
4.2	Suivi par RMN	128
4.2.1	Distribution de temps de relaxation dans le chanvre	128
4.2.2	Suivi d'imbibition par la séquence d'Inversion-Récupération (IR) . .	128
4.2.3	Suivi d'imbibition par la séquence CPMG à τ variable	132
4.2.4	Comparaison avec les mesures de pesée	133
4.3	Micro IRM Très Haut Champ	134
4.3.1	Protocole expérimental	134
4.3.2	Observations	135
4.4	Gonflement	140
4.5	Imbibitions successives	141
4.5.1	Par RMN	141
4.5.2	Par pesée	143
4.5.3	Observation des modifications de structures induites par l'imbibition	144

4.6	Comparaison avec la méthode de pesée après centrifugation	145
4.7	Comparaison avec la paille et le miscanthus	146
4.8	Conclusion	147
5	Transferts d'eau dans le béton	149
5.1	Système modèle	150
5.1.1	Présentation et mise en place	150
5.1.2	Liants modèles	150
5.1.3	Répartition initiale de l'eau	153
5.1.4	Transferts d'eau pendant la prise	156
5.1.5	Effet de la présence d'éthers de cellulose	158
5.1.6	Effet d'un gel de silice	159
5.2	Béton de chanvre	162
5.2.1	Répartition initiale de l'eau	162
5.2.2	Transferts pendant la prise	164
5.2.3	Influence de la méthode de mélange	167
5.3	Conclusion	167
6	Transferts en atmosphère humide	169
6.1	Adsorption d'eau dans le béton de chanvre	170
6.1.1	Mesures d'adsorption	170
6.1.2	Cinétique d'adsorption de l'eau	175
6.2	Transferts d'humidité à l'échelle d'un mur	181
6.2.1	Taux d'humidité	181
6.2.2	Localisation de l'eau adsorbée	182
6.3	Conclusion	185
	Conclusion	187
	Bibliographie	191
	Résumé	197

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier très sincèrement mon directeur de thèse, Philippe Coussot. J'estime avoir eu une grande chance de travailler à tes côtés. Merci pour ta grande disponibilité, ta bonne humeur et ton enthousiasme scientifique (peut-être légèrement moins marqué pour les extractibles... mais ça, motus!). J'ai beaucoup appris grâce à toi, tant humainement que scientifiquement et t'en suis très reconnaissante.

Ensuite, merci à Paméla, pour tout ce que tu m'as appris en RMN ainsi que pour ton aide lors des manip. Mais surtout merci d'avoir su trouver les mots pour me remotiver à chaque fois que cela a été nécessaire. Ton soutien m'a été indispensable, notamment au cours des derniers mois. Un grand merci pour ça.

Cette thèse n'aurait bien sûr pas eu lieu sans la contribution de Lhoist : je remercie Didier Lesueur, Ulrike Peter et Daniel Daviller pour leur confiance. J'ai beaucoup apprécié les discussions que nous avons eu lors de nos réunions, et je tiens à vous remercier tous les trois pour votre implication et votre aide dans mon travail.

Je tiens également à remercier mon jury : Christophe Lanos et André Nonat d'avoir accepté de rapporter ma thèse, Bernard Kurek et Didier Stemmelen pour leurs remarques lors de la soutenance.

Je n'aurais pas pu faire ce travail sans l'aide précieuse de nombreuses personnes.

Sandrine Gauffinet m'a aidé à entrer dans le monde mystérieux des matériaux cimentaires. Je la remercie pour ses explications limpides, sa disponibilité, son accueil et son aide pour les mesures de calorimétrie à l'ICB. Merci également à Vincent Sarou-Kanian et Philippe Pelupessy pour leur efficacité et leur implication sur les mesures de μ IRM. Merci à Vincent pour ton accueil chaleureux au CEMHTI, et merci à Philippe d'avoir fait deux fois le déplacement jusqu'à Orléans pour m'apporter ton aide.

Merci à Stéphane Rodts et Denis Courtier-Murias pour leur aide face à mes diverses questions de RMN. Merci à Guillaume Ovarlez, qui a su m'expliquer de la manière la plus claire possible la rhéométrie (et me la faire aimer!), ainsi qu'à Laurent Tocquer qui a toujours répondu à mes questions pratiques avec bonne humeur. Merci à Nicolas Roussel pour les conseils qu'il m'a donné au cours de nos discussions.

J'ai également bénéficié de l'aide de l'équipe technique : Cédric (qui a coupé une grande quantité de petits cubes!), Pascal, David et Christophe. Merci à eux pour leur réactivité face à tous mes petits problèmes! Merci à l'équipe administrative, Nathalie

Remerciements

Cherer, Sandrine Coqueret, Carmen Sanchez, Cécile Blanchemanche, Rachida Atmani et Marie-Françoise Kaspi notamment, pour leur aide au cours de ces trois années, et lors de l'organisation de la soutenance.

Un merci tout particulier à Marion Laroche, qui a fait son stage de Master 1 au laboratoire, et avec qui j'ai eu la chance de travailler pendant 5 mois sur l'imbibition du bois. Les résultats de ce stage ne sont malheureusement pas présentés ici, mais je te remercie pour ta gentillesse, ta curiosité, ton efficacité et ta motivation, qui ont fait de toi une collaboratrice exemplaire !

Je garde un excellent souvenir du mois j'ai passé au début de ma thèse dans le centre de Recherche et Développement de Lhoist à Nivelles. Pour cela, merci à Jean-Yves, Gaëtane, Esther, Marta et les autres. Un merci spécial à Fabien, qui m'a beaucoup appris sur le béton de chanvre, et félicitations, Hang, pour ta thèse !

La partie "Kepler" du laboratoire Navier offre un environnement de travail particulièrement chaleureux, qui a également contribué à la réussite de ce travail. Merci, donc, à tout le personnel permanent de ces lieux, ce fut un plaisir de vous croiser ou de discuter avec vous dans la cafétéria.

Parmi les doctorants, je tiens à remercier les anciens : Antoine, Thibaud, Florian, Adrien-Régis et Michel le Vieux. Merci pour l'atmosphère conviviale que vous nous avez transmise et pour les bonnes soirées passées ensemble au BB ou ailleurs. Je remercie particulièrement Claire, avec qui j'ai partagé mon bureau pendant les premiers mois de la thèse : merci pour ta gentillesse et tes conseils ! Merci également à Lucie, qui aime les gougnaiffes, Manu et Linh.

J'adresse un merci particulier à la promotion 2015 : Benjamin et son slip, son pousseringue d'opéra, son coco et Zlatan ; Benoît, partenaire infatigable de bad, qui n'aime pas se souvenir du mariage d'Adrien mais qui préfère manger des graines avec James et son Husky ; Guillaume, notre entraîneur pour les J.O., pour ses blagues avant-gardistes ; et Mathilde, ma co-bureau pendant 2 ans, qui raconte tellement bien les potins qu'on croirait connaître les gens dont elle parle. Je sais que tu n'es pas une adepte de l'art feng-shui, mais sait-on jamais, peut-être que ça viendra. Bon courage à Mamadou pour le site web !

Une pensée pour les plus jeunes : Jennifer (M. Fusier), pour nos discussions (Reines du shopping, danse africaine et couture ; Jules, notre pamplemousse préféré, pour notre petit dîner à l'Ippokambos ; Ilham et Yousra pour les abdos-fessiers avec Gloria ; Alizée, qui se dore la pilule dans le sud, mais qu'on est toujours très contents de voir ; Simon, qui visite le Japon ; Rémy, le fan d'équations ; François, qui voit toujours le bon côté des choses ; et Michel le Jeune, notre fan de cuisine préféré (Snif!). Bon courage à tous pour la fin !

Merci aussi à Héra et Jennifer, pour leur accueil dans les labos de l'IFSTTAR et les bons moments passés en Islande.

Enfin, un merci à ma famille, mes parents, mon frère, ma soeur, ma grand-mère et Misselotte, de m'avoir accompagnée dans mes études, et jusqu'à la soutenance pour certains. Merci à ma nièce Abigaël d'avoir fait le déplacement ! Merci aussi à Guillaume d'avoir accepté de quitter le sud il y a deux ans pour me rejoindre à Paris. Ton soutien et ton amour me sont précieux au quotidien. Ma dernière pensée va à mes grands-parents, qui nous ont quittés l'année dernière. Ils m'ont transmis leur curiosité insatiable envers tout ce qui les entourait, ce qui a sans aucun doute contribué à la réussite de ce travail. Je pense aujourd'hui très fort à eux.

Merci à tous.

Introduction

Les problématiques environnementales actuelles mettent en évidence la nécessité de construire des bâtiments moins énergivores et plus respectueux de l'environnement. Dans ce but, le ciment, dont la production est très coûteuse en énergie et rejette une grande quantité de CO_2 dans l'atmosphère, tend à être progressivement diminué dans les formulations de matériaux de construction. Deux solutions classiques sont mises en oeuvre pour parvenir à cet objectif : soit substituer une partie du ciment pour le remplacer par des déchets d'autres industries (laitiers de hauts fourneaux, cendres volantes), soit à fabriquer un matériau très poreux, qui nécessite moins de matières premières, et donc moins de ciment. Par ailleurs, on observe actuellement un retour des matériaux de construction anciens, plus perméable à la vapeur d'eau, et qui permettent d'obtenir de bonnes propriétés d'isolation.

Le béton de chanvre rassemble ces caractéristiques. En effet, ce matériau de construction apparu dans les années 90 principalement en France, est inspiré des constructions traditionnelles à base de terre et de matières végétales comme le pisé ou le torchis. Utilisé en remplissage d'une ossature bois ou métal, il joue le rôle à la fois de mur et d'isolant. Il est composé d'un granulat végétal, coproduit agricole poreux et hydrophile, qui confère au matériau final de bonnes propriétés d'isolation thermique et acoustique, ainsi qu'une régulation permanente de l'humidité avec l'extérieur. Dans le béton, les granulats de chanvre sont recouverts d'une fine couche de liant qui permet de les coller entre eux. Ce liant est généralement constitué d'un mélange de liant hydraulique et de chaux aérienne. Le béton de chanvre se développe actuellement de plus en plus en Europe, et ses atouts en terme d'isolation et de confort du logement sont reconnus. Cependant, ces propriétés sont partiellement inexpliquées. De plus, des problèmes pratiques importants, qui semblent généralement liés aux transferts d'eau dans le matériau pendant la prise, peuvent survenir lors de sa mise en place. En effet, ils sont souvent évoqués pour expliquer un phénomène de "non-prise" du liant qui intervient parfois lors de la mise en place.

Ces problèmes pratiques ainsi que les propriétés inexpliquées du béton de chanvre résultent du fait que les mécanismes mis en jeu pendant et après la prise sont mal compris. En effet, le béton de chanvre fait intervenir un granulat particulièrement complexe. D'un point de vue physique, le chanvre est capable d'absorber une grande quantité d'eau. D'un point de vue chimique, c'est un composé organique qui peut se décomposer dans un milieu

Introduction

très alcalin tel que la pâte de ciment. Associé à un matériau cimentaire, la prise du béton de chanvre se résume à un ensemble de phénomènes complexes. Une connaissance accrue des transferts au cours de la prise permettrait donc de s'affranchir des problèmes de prise, qu'il est essentiel de résoudre pour développer le béton de chanvre. De plus, une plus grande compréhension du matériau après la prise, et en particulier des transferts d'eau sous forme vapeur, pourrait permettre d'améliorer les propriétés hygrothermiques qui le caractérisent.

Dans cette thèse, nous étudions séparément les transferts d'eau sous forme liquide pendant la prise et les transferts de vapeur d'eau après la prise. Cependant, avant d'étudier le béton de chanvre, il est essentiel de mieux comprendre les mécanismes d'évolution des différents constituants séparément. Pour cette raison, nous nous intéressons dans chaque cas au liant et au chanvre seuls avant de les étudier dans le béton.

Le manuscrit est composé de 6 chapitres :

Le chapitre 1 est consacré à l'état des connaissances des domaines concernés par ce travail. Nous résumerons dans ce chapitre les connaissances actuelles sur le béton de chanvre, en insistant sur les propriétés de transferts d'humidité déjà connues. Nous avons choisi de décomposer le problème en étudiant séparément chaque constituant du béton de chanvre, c'est-à-dire le liant d'une part et le chanvre d'autre part, avant d'étudier les transferts dans le béton. Nous nous intéresserons donc ensuite aux connaissances sur le ciment à l'état frais, la chaux et les mélanges ciment-chaux. Nous ferons également une rapide synthèse des effets connus des extractibles issus du chanvre sur la prise des matériaux cimentaires. Enfin, nous regarderons quelles sont les propriétés connues du granulat de chanvre en présence d'eau, avant de décrire succinctement les différents mécanismes mis en jeu lors du transport d'eau dans un milieu poreux.

Dans le chapitre 2, nous décrirons les différents matériaux ainsi que les protocoles mis en place au cours des expériences présentées dans ce manuscrit. Nous détaillerons les différentes techniques utilisées lors de cette thèse, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), très présente dans les expériences présentées dans les chapitres suivants, la rhéométrie et la calorimétrie isotherme.

Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons à la prise des mélanges ciment-chaux, en regardant tout d'abord comment se déroule la prise du ciment seul, puis le vieillissement de la chaux hydratée seule. Ces pâtes seront étudiées par calorimétrie, méthode classique dans l'étude de la réactivité des pâtes cimentaires. Elles le seront également par RMN et par rhéométrie, deux méthodes moins utilisées dans ce domaine. Connaissant les évolutions de la pâte de ciment au cours de la prise, nous étudierons l'influence de la présence de chaux aérienne. Dans une dernière partie, nous regarderons, avec ces mêmes méthodes, l'influence de la présence de chanvre sur la prise des matériaux cimentaires.

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude de l'imbibition du chanvre. Plusieurs méthodes seront mises en place afin de comprendre comment le chanvre s'imprègne d'eau et quelle en est la cinétique. Dans cette partie, nous souhaitons trouver une méthode permettant de mesurer directement la quantité d'eau à l'intérieur du chanvre et non l'eau résiduelle adsorbée en surface. En effet, celle-ci est difficile à retirer ou à estimer lorsque le chanvre est simplement plongé dans l'eau et pesé. Pour cela, nous utiliserons une balance permettant de peser un échantillon de chanvre entièrement plongé dans l'eau. Nous verrons qu'il est nécessaire de compléter cette mesure par des mesures de RMN afin de connaître la cinétique complète de l'imbibition d'eau dans le chanvre. Nous utiliserons également l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) afin de localiser l'eau adsorbée dans le chanvre. Dans une dernière partie, nous comparerons le chanvre à la paille et au miscanthus, autres végétaux utilisés ou envisagés dans la construction.

Le chapitre 5 concernera l'étude du béton de chanvre à l'état frais, pendant la prise. Une première étude sera réalisée avec un "béton modèle" constitué d'un fritté de billes de verres représentant le chanvre, et d'une pâte de ciment. Par la suite, un béton de chanvre réel sera étudié, par RMN principalement. Nous tenterons de comprendre ce qui gouverne la répartition initiale de l'eau entre chanvre et liant. Puis, les transferts d'eau entre liant et chanvre au cours de la prise seront mis en évidence.

Enfin, dans le chapitre 6, nous étudierons l'adsorption d'eau dans des bétons de chanvre déjà pris. Comme pour l'état frais, nous décomposerons le problème en étudiant l'adsorption d'eau dans le liant d'une part et dans la chènevotte d'autre part. Nous étudierons plusieurs formulations de liant et de béton avant de suivre l'adsorption d'eau dans les formulations les plus représentatives d'un béton réel. Enfin, nous réaliserons des essais sur des échantillons représentatifs d'un mur afin de localiser, par des mesures IRM, l'eau à différentes profondeurs dans un mur.

Chapitre 1

État de l'art

Contents

1.1	Le béton de chanvre	17
1.1.1	Mise en place	17
1.1.1.1	Formulation	17
1.1.1.2	Méthodes de mise en place	18
1.1.1.3	Dosage en eau	19
1.1.2	Problématiques liées aux transferts d'eau pendant la prise . . .	19
1.1.2.1	Observations lors de la mise en oeuvre	19
1.1.2.2	Travaux de recherche	19
1.1.3	Propriétés de transfert après la prise	21
1.1.3.1	Adsorption d'eau en milieu poreux	21
1.1.3.2	Adsorption d'eau dans le béton de chanvre	21
1.1.4	Contexte de la thèse	22
1.1.4.1	Transferts pendant la prise	22
1.1.4.2	Transferts après la prise	23
1.2	Structure des mélanges ciment-chaux	24
1.2.1	La prise du ciment	24
1.2.1.1	Réactions d'hydratation	25
1.2.1.2	La prise de la pâte	27
1.2.1.3	Effets des accélérateurs sur la prise	29
1.2.1.4	Variations de volume au cours de l'hydratation	29
1.2.2	La chaux	30
1.2.2.1	Physico-chimie	31
1.2.2.2	Evolutions structurales de la chaux hydratée	31
1.2.3	Effet de la chaux sur la prise du ciment	33
1.3	Le chanvre	33
1.3.1	Structure du chanvre	34
1.3.2	Caractérisation	36

1.3.2.1	Imbibition du chanvre	36
1.3.2.2	Mesure de la granularité	37
1.3.3	Parallèle avec le bois	37
1.3.3.1	Structure du bois	37
1.3.3.2	Imbibition du bois	37
1.3.4	Autres granulats végétaux	38
1.3.4.1	Paille	38
1.3.4.2	Miscanthus	39
1.4	Effet des extractibles sur la prise du ciment	39
1.4.1	Dégradation alcaline de la cellulose	39
1.4.2	Effet des sucres sur la prise du ciment [1]	40
1.4.3	Effets connus des extractibles sur la prise	41
1.5	Transferts d'eau en milieu poreux	41
1.5.1	Imbibition capillaire en milieu poreux	41
1.5.2	Déplacement d'un fluide en milieu poreux	42
1.6	Objectif de la thèse	42



Figure 1.1 – Composition du béton de chanvre

Dans ce chapitre, nous présentons tout d’abord le béton de chanvre et les problèmes qui se posent lors de sa mise en place. Nous faisons ensuite un état des connaissances sur ce matériau, ainsi que sur ses composants principaux, que sont le liant et le chanvre. Enfin, dans ce contexte, nous définissons les objectifs de la thèse.

1.1 Le béton de chanvre

Le béton de chanvre résulte du mélange d’un liant, d’un granulat et d’eau (figure 1.1). Son granulat est un végétal apparenté au bois et donc très hydrophile. Cela peut avoir des conséquences sur les transferts d’eau au cours de la prise, mais aussi sur les propriétés hygrothermiques du matériau final. Il nous a paru intéressant d’étudier ces deux aspects séparément.

Après avoir présenté le béton de chanvre, nous faisons l’état des connaissances des problèmes liés aux transferts d’eau pendant la prise, qui ont donné lieu à des travaux de recherche. Enfin, nous nous intéressons aux propriétés de transfert du béton après la prise.

1.1.1 Mise en place

En pratique, le béton de chanvre ne constitue pas une structure porteuse. En effet, il est très poreux (figure 1.1), et sa résistance en compression après 28 jours est souvent inférieure à 0,5 MPa [2], contre 50 MPa pour un béton classique et plus de 100 MPa pour un béton Ultra Haute Performance. Il est donc utilisé en remplissage d’une structure porteuse en bois ou en acier.

1.1.1.1 Formulation

Le béton est formulé en fonction du type de paroi à construire. Quatre types de formulations sont habituellement distinguées [3] et elles présentent des porosités variées pour des densités allant de 300 à 600 kg.m⁻³ (figure 1.2) :

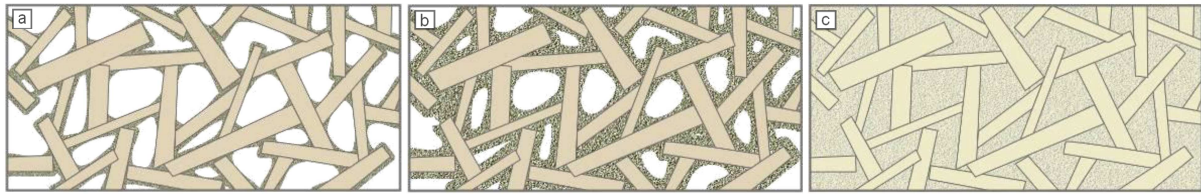


Figure 1.2 – Représentation schématique des bétons utilisés pour : a. le toit, b. le mur et c. l'enduit. [4]

- une formulation pour la toiture, qui nécessite une bonne isolation thermique avec peu de résistance mécanique. Elle est donc composée d'un mélange contenant beaucoup de chanvre et une faible quantité de liant ;
- une formulation destinée aux murs, pour laquelle il est nécessaire d'avoir à la fois une assez bonne résistance mécanique et une très bonne isolation. Nous retrouvons ici les proportions de référence du béton de chanvre, que nous utiliserons dans nos expériences ;
- une formulation pour le sol, qui nécessite une assez bonne isolation mais surtout une bonne résistance mécanique, et contient donc plus de liant que la formulation précédente ;
- une formulation d'enduit extérieur, pour laquelle la qualité essentielle est d'avoir une bonne résistance mécanique. De fait, elle contient beaucoup de liant et peu de chanvre.

1.1.1.2 Méthodes de mise en place

La mise en place du béton de chanvre pour la fabrication de murs peut se faire de trois manières : par la pose de briques préfabriquées, par banchage ou par projection.

La première méthode est une méthode dite "sèche", c'est-à-dire que le matériau est considéré comme sec lorsqu'il est posé. L'avantage essentiel est l'application d'un enduit beaucoup plus rapidement que dans les méthodes "humides" [5].

Dans le cas d'une mise en place par banchage, le mélange peut être fait dans une bétonnière. Généralement, la pâte de liant est formée avec toute l'eau finale du mélange, et le chanvre sec y est progressivement introduit (méthode slurry). Le béton est ensuite tassé dans une banche au moment de la mise en place. Cette méthode présente l'avantage de réaliser un béton de chanvre contenant relativement peu d'eau, mais qui doit être posé rapidement, comme nous le verrons juste après.

En projection, l'eau peut être pulvérisée sur le mur en même temps qu'un mélange liant-chênevotte préalablement mélangés à sec dans un malaxeur. Il est également possible de pulvériser le mélange de liant+eau sur un flux de particules de chanvre. Dans ces deux cas, les dosages en eau obtenus sont plus faibles que dans le cas du banchage.

Ces deux dernières méthodes présentent l'avantage d'une production sur le site qui garantit une meilleure homogénéité du béton final [5].

1.1.1.3 Dosage en eau

Le dosage en eau du béton de chanvre est un paramètre primordial vis-à-vis des propriétés finales du matériau. Cependant, il reste difficile à estimer. D'un point de vue strictement de la pâte de liant, un dosage trop élevé en eau implique une porosité finale élevée du matériau et donc des performances mécaniques faibles. Un dosage trop faible en eau suivi d'un séchage rapide peut nuire à l'hydratation de la pâte de liant. La présence du chanvre, qui peut absorber une partie de l'eau du liant complique encore cette question du dosage en eau.

1.1.2 Problématiques liées aux transferts d'eau pendant la prise

1.1.2.1 Observations lors de la mise en oeuvre

Lors de la mise en oeuvre du béton, deux problèmes principaux apparaissent régulièrement.

Au cours d'une mise en place par banchage, la **maniabilité** diminue rapidement après le mélange des différents composants. En effet, le chanvre a une grande capacité d'absorption d'eau, et aspire une partie de l'eau du liant. Sur un chantier, il faut parfois ajouter de l'eau en grande quantité au mélange pour le mettre en place.

Par ailleurs, quelques jours après la mise en place du béton, celui-ci peut ne pas avoir durci. Il s'effrite très facilement, et nécessite la reconstruction de l'intégralité des éléments concernés. Ce phénomène est appelé le **farinage** ou le poudrage. Dans ce cas, le liant hydraulique ne s'est pas hydraté. Il semblerait que ce phénomène soit d'autant plus fréquent que la quantité d'eau totale dans le mélange est grande. Il semble également favorisé dans le cas d'un liant purement hydraulique [6].

1.1.2.2 Travaux de recherche

Les travaux de recherche qui portent sur les transferts d'eau dans le béton de chanvre sont directement liés aux observations des opérateurs au cours de la mise en place.

Absorption d'eau par le chanvre

L'absorption d'eau par le chanvre dans le béton à l'état frais se traduit par une diminution de la maniabilité du béton. Cependant, elle est difficile à quantifier. En effet, il est possible de mesurer la capacité d'absorption d'eau du chanvre seul dans un excès d'eau,

mais il est difficile de vérifier que celle-ci est la même lorsque le chanvre est mis en contact avec le liant.

Néanmoins, les granulats à base de cellulose forment des liaisons hydrogène avec l'eau grâce à leurs groupes hydroxyles, et ces liaisons sont plus fortes que les liaisons entre l'eau et la matrice minérale [7]. Le chanvre mélangé à la pâte de liant est donc vraisemblablement capable d'absorber une grande quantité d'eau dans le béton de chanvre.

Par ailleurs, les transferts d'eau dans le béton de chanvre ont été étudiés par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [8]. Avec cette technique, il est possible de suivre la quantité d'eau liquide dans le chanvre et dans le liant au cours de la prise d'un béton de chanvre. De cette manière, il a été montré dans le cas d'un échantillon non soumis au séchage, que le chanvre absorbe de l'eau initialement, et qu'au cours de la prise, cette eau est progressivement transférée au liant qui la consomme en s'hydratant. La RMN reste *a priori* la seule méthode permettant d'identifier ces transferts.

Or, il est essentiel de comprendre ce mécanisme, car il pourrait conduire à une mauvaise adhésion entre le liant et le chanvre. Arizzi & al ont réalisé des bétons chaux-chanvre avec différents types de chaux [7]. Dans tous les cas, ils ont pu constater une mauvaise interaction entre la pâte de chaux et le granulat, qu'ils attribuent à l'absorption d'eau par la chènevotte, qui rend la pâte plus sèche. Selon eux, la pâte, trop peu fluide, ne peut alors pas entrer dans les canaux de la particule de chanvre et se dépose seulement sur les zones superficielles du granulat. L'absorption d'eau par le chanvre serait alors directement à l'origine de la mauvaise adhésion du liant sur le granulat. Cependant, pour vérifier cette hypothèse, il faudrait réaliser cette expérience avec des morceaux de chènevotte pré-mouillés.

Actuellement, des solutions sont proposées pour diminuer l'absorption d'eau initiale du chanvre. Des tests ont été réalisés pour utiliser les éthers de cellulose, rétenteurs d'eau, dans le but de bloquer la pénétration d'eau dans le chanvre [2]. Par ailleurs, des traitements chimiques ont également été envisagés ([9],[10],[11]) afin de réduire l'hydrophilie du chanvre.

Farinage

Le farinage est la conséquence d'une absence totale ou partielle d'hydratation du liant hydraulique contenu dans la pâte de liant. Deux hypothèses principales sont souvent évoquées pour expliquer ce phénomène.

D'une part, l'absorption d'eau de la pâte de liant par le chanvre réduit la quantité d'eau disponible au liant. Si le chanvre absorbe trop d'eau, le liant ne peut donc pas s'hydrater.

D'autre part, la présence de molécules organiques issues du chanvre et extraites en présence du liant est souvent considérée comme une source de retard de prise. Il a d'ailleurs été montré que de l'eau issue de la lixiviation du chanvre, utilisée comme eau de gâchage,

retarde l'hydratation du ciment [12]. Les mécanismes liés à ce retard de prise sont développés plus loin (partie 1.4).

Le farinage peut être dû à une des hypothèses précédentes, ou à une combinaison de plusieurs de ces facteurs. Il s'accompagne en général d'une croûte de quelques centimètres d'épaisseur, plus foncée et plus résistante, sur la surface de séchage du béton. Selon Diquelou [12], cette croûte est le résultat d'une carbonatation plus avancée que dans le reste de l'échantillon.

1.1.3 Propriétés de transfert après la prise

Les propriétés d'hydrophilie du chanvre confèrent au béton de chanvre des propriétés hygroscopiques très particulières après la prise. Pour cette raison, il est intéressant d'étudier l'adsorption d'eau sous forme de vapeur dans le béton de chanvre, et donc en premier lieu dans un milieu poreux classique.

1.1.3.1 Adsorption d'eau en milieu poreux

Dans un milieu poreux, l'eau peut se trouver dans plusieurs états, selon l'humidité relative, la température et la taille des pores. Un modèle simple pour représenter l'adsorption d'eau dans un pore peut être décrit en trois phases successives (figure 1.3) [13] :

- Dans un premier temps, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du matériau, sur les sites de sorption. Progressivement, elles remplissent tous les sites de sorption et forment une monocouche à la surface du matériau.
- Ensuite, les molécules d'eau s'adsorbent sur la surface constituée de la monocouche, en formant un nombre de plus en plus important de couches.
- Finalement une condensation capillaire apparaît lorsque les couches sont suffisamment épaisses et qu'elles se rejoignent pour former un pont liquide. De ce fait, les pores les plus fins se remplissent en premier.

Comme il est difficile de savoir dans quel état se trouve l'eau, la méthode la plus simple consiste à mesurer la teneur en eau totale à différentes humidités relatives en attendant la stabilisation de l'échantillon à température constante. De cette manière, il est possible de tracer des isothermes de sorption et de desorption, qui donnent des informations sur la forme et la connectivité des pores notamment.

1.1.3.2 Adsorption d'eau dans le béton de chanvre

Le béton de chanvre présente un comportement fortement hygroscopique. En effet, son réseau poreux est ouvert et sa porosité est multiéchelle : porosité dans le chanvre, dans le liant et entre les particules de chènevotte. Il présente donc une très grande capacité à

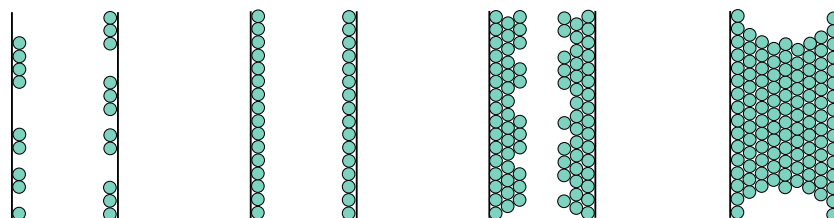


Figure 1.3 – Schématisation de l'adsorption d'eau dans un pore représenté par un cylindre. Les molécules d'eau s'adsorbent à la surface jusqu'à former une monocouche. Les molécules suivantes s'adsorbent sur la monocouche, jusqu'à ce que les molécules adsorbées aux deux parois se rejoignent pour former un pont capillaire. [14]

échanger de l'eau sous forme de vapeur avec l'air qui l'entoure. Cette capacité à capter l'eau est souvent mesurée à l'aide de courbes de sorption et desorption, comme pour les matériaux classiques du bâtiment. Cependant, cette méthode n'est pas adaptée dans notre cas, sachant que le béton de chanvre peut mettre plus de 200 jours à se stabiliser [14].

Cependant, il est important de comprendre ces phénomènes car ils s'accompagnent d'échanges de chaleur : la liquéfaction est exothermique alors que l'évaporation est endothermique. Ces phénomènes influencent sensiblement les performances thermiques de ce matériau en comparaison à des matériaux poreux plus simples comme le béton cellulaire ou la brique alvéolaire en terre cuite pour lesquels on n'observe pas ce phénomène [15]. En conséquence, les changements de température d'un côté d'une paroi en béton de chanvre sont fortement amortis de l'autre côté. Les propriétés particulières du béton de chanvre ont donné lieu à de nombreux travaux expérimentaux et de modélisation ([3],[16],[17],[13]) afin de prendre en compte ces transferts hygrothermiques dans ses performances thermiques.

1.1.4 Contexte de la thèse

Deux problématiques distinctes se détachent lorsque l'on s'intéresse aux transferts d'eau dans le béton de chanvre. D'une part, la compréhension des transferts d'eau à l'état liquide pendant la prise est essentielle à la résolution des problèmes rencontrés lors de leur mise en place. D'autre part, l'étude de l'adsorption d'eau dans le béton après la prise peut mener à une meilleure compréhension des performances hygrothermiques dans un souci d'éventuelles améliorations.

1.1.4.1 Transferts pendant la prise

Le béton de chanvre est un matériau complexe : il combine un liant qui consomme de l'eau en s'hydratant à un granulats capable d'absorber une grande quantité d'eau. Comme le montrent les études précédentes, des problèmes récurrents lors de la mise en place nécessitent de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent les transferts d'eau au

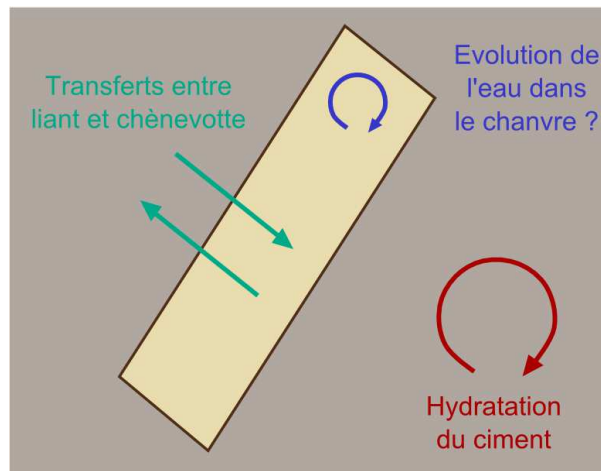


Figure 1.4 – Schématisation des transferts et des évolutions de structure mettant en jeu de l’eau dans un béton de chanvre simplifié (particule de chènevotte au milieu du liant).

cours de la prise.

Dans ce travail, nous avons choisi d’étudier toutes les interactions et évolutions structurelles qui mettent en jeu l’eau dans le béton de chanvre. Pour simplifier le problème, nous nous plaçons dans un cas sans séchage. Dans ces conditions (figure 1.4), l’étude des transferts d’eau au cours de la prise impliquent de tenir compte :

- de la consommation d’eau dans le liant,
- de l’eau dans le chanvre (Sous quelle forme se trouve-t-elle ? Evolue-t-elle ?),
- des transferts d’eau du chanvre vers le liant,
- des transferts d’eau du liant vers le chanvre.

Pour ces raisons, nous avons choisi de détailler le comportement de chaque composant du béton de chanvre en présence d’eau avant d’étudier les transferts. Nous nous intéressons à la prise des mélanges de ciment et de chaux, et donc à l’effet de la chaux sur la prise du ciment ainsi qu’à l’imbibition de la chènevotte.

1.1.4.2 Transferts après la prise

Dans cette thèse, nous nous restreignons à l’étude des transferts d’eau sous forme de vapeur dans le béton après la prise, sans nous intéresser aux propriétés hygrothermiques. En particulier, nous localisons et quantifions l’eau adsorbée après la prise dans les différents pores du matériau afin d’expliquer les propriétés particulières du béton de chanvre.

1.2 Structure des mélanges ciment-chaux

Dans cette étude, nous avons choisi de travailler avec un liant composé de ciment et de chaux hydratée dans des proportions égales en masse. Nous nous intéressons tout d'abord à l'hydratation du ciment, puis aux évolutions structurales d'une pâte de chaux au cours du temps, avant de faire l'état des connaissances sur l'effet de la présence de chaux sur l'hydratation du ciment.

1.2.1 La prise du ciment

La prise d'une pâte de ciment correspond au passage d'une phase liquide constituée d'anhydres dans de l'eau à un matériau solide principalement constitué d'hydrates. Cette prise se fait en plusieurs étapes au cours desquels les grains anhydres s'agglomèrent pour donner une première cohésion au matériau. Ensuite, les hydrates précipitent pour souder les grains entre eux. Dans cette étude, nous décrivons uniquement les phénomènes liés à la prise du ciment qui est utilisé par la suite, c'est-à-dire un ciment Portland gris de type CEM I.

Le ciment est un mélange d'oxydes qui forment plusieurs phases :

- le silicate tricalcique ou alite de composition Ca_3SiO_5 noté **C₃S** en notation cimentière,
- le silicate dicalcique ou bélite de composition Ca_2SiO_4 noté **C₂S**,
- l'aluminate tricalcique de composition $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ noté **C₃A**,
- l'aluminoferrite tétracalcique de composition $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ noté **C₄AF**,
- le sulfate de calcium, qui peut se présenter sous la forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou de plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).

Les quatre premiers constituent le clinker, auquel est ajouté le sulfate de calcium pour des raisons que nous détaillerons par la suite.

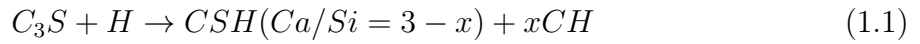
Les matières premières utilisées pour la fabrication du ciment sont le calcaire et l'argile. Cette dernière contient de la silice ainsi que des oxydes d'aluminium et de fer. Ces deux composants sont mélangés et concassés afin d'assurer un mélange homogène, avant d'être cuits dans un four tubulaire rotatif. Ils subissent une température croissante entre l'entrée du four (800°C) et sa sortie (1500°C). Les pierres obtenues après refroidissement sont ensuite broyées avec le sulfate de calcium pour donner le ciment Portland. L'appellation CEM I utilisée dans le cas de notre ciment correspond à un ciment Portland qui contient au minimum 95% de clinker, et au maximum 5% de constituants secondaires.

On utilisera les notations cimentières principales dans la suite de ce manuscrit, c'est à dire $\text{CaO}=\text{C}$, $\text{SiO}_2=\text{S}$, $\text{Al}_2\text{O}_3=\text{A}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=\text{F}$ et $\text{H}_2\text{O}=\text{H}$.

1.2.1.1 Réactions d'hydratation

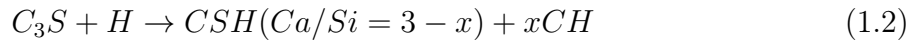
Hydratation de C_2S et C_3S

Le C_3S est la phase principale du clinker dans le ciment Portland. Il est plutôt appelé alite que silicate tricalcique dans ce contexte, car il contient un certain nombre d'impuretés en substitution dans son réseau cristallin. Dès qu'il entre en contact avec l'eau, le C_3S se dissout pour libérer des ions calcium et silicium principalement. La solution devient alors rapidement saturée par rapport à un hydrate moins soluble, l'hydrosilicate de calcium C-S-H, noté **CSH** dans la suite du manuscrit. La réaction globale s'écrit :



Comme l'indique l'équation 1.1, les CSH n'ont pas une stoechiométrie fixe. Un rapport Ca/Si représentant le nombre d'atomes de calcium divisé par le nombre d'atomes de silicium dans la structure des CSH peut alors être défini. Cette stoechiométrie dépend de la concentration en ions calcium de la solution interstitielle [18]. Par ailleurs, il est à noter que la réaction produit également de la portlandite $Ca(OH)_2$ (notée CH) car la dissolution du C_3S fournit plus de calcium que la précipitation des CSH n'en consomme.

Le mécanisme est le même pour la bélite, qui se dissout pour former des CSH selon l'équation 1.2 :



La bélite libère moins d'ions calcium en solution que l'alite. Elle contribue donc à une résistance à long terme alors que l'alite contribue à une résistance à court terme.

Hydratation de C_3A

L'aluminate tricalcique réagit très rapidement avec l'eau pour former différents hydroaluminates de calcium. Cette réaction, très rapide et très exothermique, entraîne un raidissement de la pâte qui peut empêcher la mise en place.

Cette "prise éclair", peut être évitée par l'ajout de gypse ou de plâtre au clinker comme source de sulfates. En effet, en présence de sulfates, le C_3A s'hydrate pour former de l'ettringite, qui n'entraîne pas de raidissement de la pâte.

Cependant, la quantité de gypse ajoutée est inférieure à la quantité nécessaire pour transformer tout le C_3A en ettringite. De cette manière, lorsque tout le gypse est consommé, l'ettringite devient soluble, et se dissout partiellement pour former du monosulfoaluminate de calcium.

Produits d'hydratation

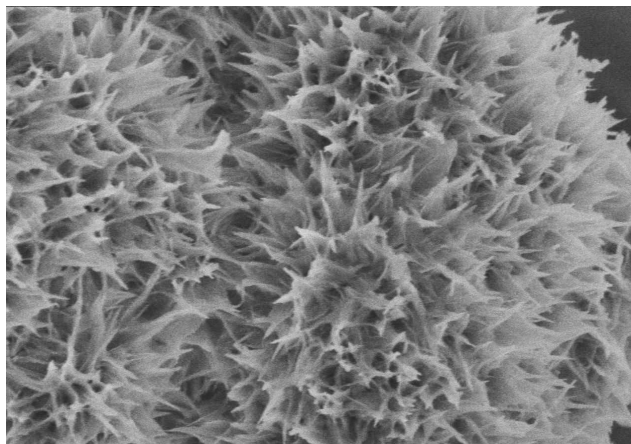


Figure 1.5 – CSH observés après 2 semaines d'hydratation d'une pâte de C_3S de rapport massique eau sur solide de 0,8. [19].

Les CSH sont les hydrates qui donnent au ciment hydraté ses propriétés mécaniques en les soudant progressivement entre eux. Comme nous l'avons vu (équations 1.1 et 1.2), ils n'ont pas de stoechiométrie définie, et peuvent avoir une structure variable. Il s'agit de nanocristaux, de taille typique $5 \times 30 \times 60$ nm [18], agrégés les uns sur les autres de manière désordonnée. Ils présentent une structure lamellaire proche de celle de la tobermorite 14\AA , dans laquelle chaque feuillet est constitué d'un double plan d'ion calcium coordonnés de chaque côté par les oxygènes de tétraèdres de silicates [20] (figure 1.5). L'interfeuillet contient de l'eau et une certaine quantité d'ions calcium. Le nombre de tétraèdres pontants et la quantité de calcium en interfeuillet sont variables. Ils dépendent de la concentration de la solution interstitielle en calcium, et sont à l'origine de la stoechiométrie variable des hydrates [18].

Les CSH ne croissent pas plus que leur taille typique et préfèrent former de nouveaux germes. Ainsi, la croissance des CSH correspond à plusieurs nucléations hétérogènes de CSH sur des CSH pré-existants. Du fait de la petite taille des nanocristaux qui le composent, la surface spécifique du CSH est très élevée. Elle est de l'ordre de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ [21], ce qui rend ses propriétés de surface très importantes. En particulier, les CSH portent une forte densité de charge électrique à leur surface. En effet, les atomes d'oxygène qui ne sont pas engagés pour connecter deux tétraèdres ou pour coordonner un ion calcium se transforment en groupes silanols. Cette haute densité de charge de surface est à l'origine de la cohésion du ciment.

1.2.1.2 La prise de la pâte

La prise du ciment est le résultat de deux contributions : une prise "physique", réversible, qui conduit à l'agrégation des grains, et une prise chimique, irréversible, lors de la précipitation des hydrates ([22],[23]). Nous nous intéressons principalement à la prise chimique dans la suite de ce travail. Le terme de prise correspond à l'étape de durcissement de la pâte, sans référence à la prise normée mesurée par l'aiguille Vicat.

Précipitation des hydrates

La prise chimique se produit selon un phénomène de dissolution-précipitation, dans lequel l'eau joue à la fois le rôle de solvant et de réactant : on observe la dissolution des grains de ciment anhydres et la précipitation d'hydrates. La précipitation des hydrates se fait de manière **hétérogène**, c'est-à-dire que la nucléation se produit à l'interface d'une surface solide et de la solution sursaturée, au contraire de la nucléation homogène pour laquelle le germe apparaît spontanément au sein de la solution sursaturée [24]. La germination hétérogène est favorisée car l'interface entre solide et liquide à créer est plus petite dans ce cas que dans celui d'un germe au milieu d'un liquide. L'énergie nécessaire est donc elle aussi plus faible. Cette germination dépend des caractéristiques de la surface du solide et de son étendue, mais aussi du degré de sursaturation, c'est-à-dire l'écart à la concentration critique de précipitation d'une phase moins soluble.

Cinétique de prise

Juste après le gachâge, la pâte de ciment a les caractéristiques d'un liquide visqueux, avec des grains dispersés. Mais dès la première minute qui suit la fin du malaxage, les grains viennent au contact les uns des autres. Comme les forces attractives sont dominantes, ils forment des agglomérats qui donnent à la pâte des propriétés de solide mou. A ce stade, le solide est encore très peu résistant, et les forces qui le maintiennent sont réversibles. Il peut donc être détruit par un simple malaxage, et se reformer à l'identique par la suite.

En parallèle, l'hydratation du ciment commence. Elle peut être suivie par calorimétrie isotherme, car elle est exothermique. Cette méthode classique dans l'étude des matériaux cimentaires est résumée par Bullard, qui distingue 4 phases successives (voir figure 1.6) lors de la prise du ciment [25].

Pendant les premières minutes, un pic correspondant à une réaction fortement exothermique apparaît. Il correspond principalement à la dissolution des phases silicate et aluminat après le premier contact entre l'eau et le ciment. Les grains de ciment anhydres se dissolvent. La précipitation des hydrates commence à leur surface, et en particulier aux points de contact. En effet, dans ces zones, la surface solide qui se dissout est plus importante, elle conduit donc à une plus haute concentration en solution.

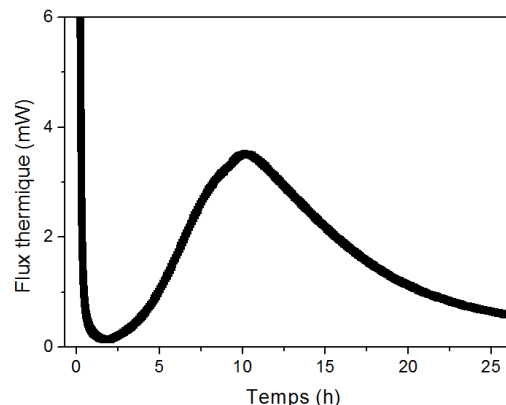


Figure 1.6 – Mesure de calorimétrie isotherme sur une pâte de ciment de $E/C = 0,4$

Cette première consolidation est suivie par une période de très faible activité chimique, pendant laquelle peu d'hydrates se forment. Il existe plusieurs hypothèses pour expliquer cette période, couramment appelée période dormante ou période d'induction. L'une des plus classique suppose la présence de CSH métastables (notés $CSH_{(m)}$) autour des C_3S anhydres qui empêchent le grain anhydre de se dissoudre, jusqu'à ce que la concentration en ions calcium soit assez élevée en solution pour permettre la précipitation du CSH "final" [25]. D'autres auteurs expliquent cette période d'induction par la présence d'une couche hydrolysée de surface autour des grains anhydres [25]. Parmi les hypothèses plus récentes, Begarin [26], suppose que les ions aluminium présents dès le départ dans la solution interstitielle de ciment s'insèrent dans les nucléi de CSH nouvellement formés. Selon lui, à partir d'une certaine quantité d'ions aluminium insérés, le germe de CSH devient un CASH, et ne peut plus croître. Une fois que suffisamment d'ions aluminium sont "consommés" par insertion dans des CSH, les germes d'hydrates qui se forment peuvent alors se développer.

La formation des CSH s'accélère au fur et à mesure que la surface disponible pour leur précipitation augmente. Le flux thermique augmente alors à nouveau jusqu'à atteindre une valeur maximale autour de 10 heures. Cette accélération de la précipitation entraîne une accélération de la dissolution du C_3S , qui mène à la précipitation de portlandite.

Ensuite, l'hydratation ralentit, ce qui peut avoir plusieurs origines [27]. Pour certains auteurs, cela correspond au moment où les grains de ciment anhydres sont recouverts d'une couche d'hydrates sur toute leur surface. L'eau doit alors diffuser à travers cette couche d'hydrates pour dissoudre le grain anhydre, et les ions doivent diffuser vers l'extérieur pour précipiter [27]. Une autre hypothèse est que la décélération intervient lorsque les hydrates ne peuvent plus pousser faute de place [27]. Pour d'autres encore, l'origine de ce ralentissement est d'origine thermodynamique [28].

1.2.1.3 Effets des accélérateurs sur la prise

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'effet accélérateur de différents éléments ajoutés à la pâte de ciment. Il a en particulier été montré que le carbonate de calcium ajouté au clinker dans la composition du ciment, aussi appelé "filler" représente une surface disponible à la croissance d'hydrates [29]. Dans ce cas, la prise est accélérée et on parle d'"effet filler". On peut ainsi penser que ce type de croissance syntaxiale peut également se produire dans le cas de la chaux hydratée.

Nicoleau [30] s'est intéressé à l'addition de chaux hydratée sur la prise du ciment et a montré qu'en présence de chaux, les hydrates précipitent principalement dans les pores de la pâte de ciment. Cependant, dans son étude, il n'a pas regardé l'effet de la concentration en chaux dans le mélange.

Thomas [31] a étudié l'effet de la présence de germes de CSH dans la pâte de ciment ainsi que dans une pâte de C_3S . Il a montré qu'en présence de ces germes, le pic exothermic correspondant à l'accélération de l'hydratation du ciment intervient d'autant plus tôt que la quantité de germes est importante. Il explique cela par la présence de surface supplémentaire disponible à la précipitation des CSH, qui permet d'accélérer l'hydratation. De plus, il a montré que dans ce cas, la précipitation avait lieu rapidement dans les pores de la pâte de ciment, où les germes sont situés initialement. Cela conduit à une augmentation du taux d'hydratation au moment de son ralentissement et à une porosité à 28 jours plus homogène. Il a par ailleurs remarqué qu'en présence de chaux, le pic d'accélération de l'hydratation observé en calorimétrie isotherme se transforme en un "double pic", ou en un pic présentant un épaulement. Il a ensuite modélisé ce système et a pu montrer que le double pic obtenu peut s'expliquer par deux phénomènes simultanés : la prise "classique" avec précipitation d'hydrates à la surface des grains anhydres et la précipitation sur les germes de CSH dans les pores de la pâte de ciment.

Les laitiers de haut fourneaux peuvent également en partie substituer le ciment Portland dans certains bétons. Kocaba [32] a étudié l'effet de ces laitiers sur la prise du ciment. Elle a montré que la chaleur cumulée mesurée par calorimétrie est supérieure en présence de laitiers par rapport au ciment seul. Cette différence est attribuée à deux effets conjoints. D'une part, le laitier réagit lui aussi au cours de l'hydratation et provoque donc un dégagement de chaleur. D'autre part le laitier est à l'origine d'un effet filler, ce qui signifie que sa présence physique dans le mélange accélère la prise du ciment.

1.2.1.4 Variations de volume au cours de l'hydratation

La prise du ciment s'accompagne de variations de volume. En effet, le renforcement de la pâte de ciment au cours de la prise a lieu car les CSH ont une densité plus faible que les anhydres. Les hydrates représentent donc un volume plus important que les anhydres initiaux. Cependant, ils totalisent un volume inférieur à la somme des volumes d'anhydres et d'eau qui ont servi à les former. Une diminution globale du volume au cours de l'hy-

Masse de ciment anhydre	100 g
Masse d'eau non évaporable	23 g
Volume d'eau dans les CSH	19 g
Volume de ciment hydraté	67,9 mL
Volume initial ciment + eau	73,8 mL
Diminution de volume liée à l'hydratation	5,9 mL

Tableau 1.1 – Calcul des variations de volume dues au retrait chimique pour une pâte de ciment de rapport $E/C = 0,42$ d'après A. M. Neville [33].

dratation a donc lieu. Ce retrait chimique est aussi appelé contraction Le Chatelier, du nom du chimiste qui a mis ce phénomène en évidence en 1900.

Lorsque la pâte de ciment est encore à l'état de solide mou, cette contraction peut se développer librement. Une faible diminution du volume externe apparent est parfois observée. En revanche, lorsque la pâte a durci, le squelette solide créé s'oppose à une diminution de volume, ce qui induit des tensions capillaires. On observe alors l'apparition d'un volume gazeux constitué de vapeur d'eau, qui augmente avec la progression de l'hydratation. Pour mettre en évidence ce phénomène, une expérience simple consiste à plonger un capillaire rempli d'eau dans une pâte de ciment. Le retrait du ciment est alors égal à la diminution du volume d'eau dans le capillaire.

Ce retrait a été quantifié par A.M. Neville [33]. Il considère que l'eau qui n'a pas réagi correspond à l'eau évaporable de la pâte de ciment (qui s'élève à 23% de la masse des matériaux anhydres dans le cas d'un ciment complètement hydraté [34]), et estime le volume des hydrates à 0,254 fois le volume de l'eau consommée. De cette manière, il calcule les volumes mis en jeu pour une pâte contenant 100g de ciment anhydre et de $E/C = 0,42$ (tableau 1.1).

D'autres variations de volume peuvent également intervenir au cours de la prise. En particulier, le retrait de dessiccation intervient lorsque l'excès d'eau introduit dans la pâte de ciment s'évapore. Le départ de l'eau provoque une contraction du matériau, et donc un retrait global. Ce retrait peut aussi entraîner la formation de fissures si l'évaporation est trop rapide.

1.2.2 La chaux

Les premières traces de l'utilisation de la chaux remontent au temps des Egyptiens, qui utilisaient des mélanges de chaux et de plâtre comme support pour leurs peintures murales. Par la suite, les Romains ont construit un grand nombre de bâtiments en chaux. C'est à cette époque qu'ont commencé les premières "études" sur le vieillissement de la chaux. En effet, Vitruvius avait remarqué que lorsque la chaux était vieillie, ses propriétés

en tant que mortier ou enduit étaient meilleures [35]. Il explique ainsi que le mode de préparation de l'époque consiste à hydrater la chaux vive dans une grande quantité d'eau, à l'isoler de l'atmosphère et à attendre que le mélange atteigne une texture onctueuse. Selon les pratiques romaines, il était nécessaire de laisser la chaux vieillir de cette manière pendant au moins trois ans avant de l'utiliser.

La chaux est restée un élément incontournable de la fabrication de bâtiments jusqu'à l'apparition du ciment Portland au XIX^{ème} siècle. Il est alors possible de fabriquer des matériaux beaucoup plus résistants mécaniquement, dès le très jeune âge. Pourtant, au début des années 2000, la chaux intéresse à nouveau les professionnels du bâtiment. En effet, le ciment est un matériau dense, qui respire peu et pose des problèmes d'humidité, alors que la chaux permet de faire des constructions plus agréables à vivre [36]. Elle est aussi utilisée dans la restauration d'ouvrages anciens, construits en chaux. Par ailleurs, après sa mise en place, elle se recarbonate en grande partie, consommant ainsi jusqu'à 80 % du CO₂ émis lors de la calcination du calcaire.

1.2.2.1 Physico-chimie

La chaux est extraite sous forme de calcaire CaCO₃, qui est calciné à environ 1000°C pour donner de la chaux vive CaO (equation 1.3). Cette chaux vive peut ensuite être hydratée pour donner de la chaux dite éteinte ou hydratée Ca(OH)₂ (equation 1.4). A température ambiante, la chaux vive ne se recarbonate pas, elle s'hydrate. Pour certaines applications, il est utile de la recarbonater de manière contrôlée, ce qui nécessite de se placer au moins à 400°C.



Dans ce travail, nous nous intéressons à la chaux hydratée uniquement. Elle peut être considérée comme une solution colloïdale [37] pour laquelle les interactions entre particules sont importantes. Pour définir les propriétés d'une chaux, il est nécessaire de mesurer principalement [38] :

- sa surface spécifique, très liée à la réactivité de la chaux lors de son hydratation,
- sa granularité,
- sa composition chimique.

1.2.2.2 Evolutions structurelles de la chaux hydratée

Carbonatation

La chaux hydratée est une chaux aérienne, c'est-à-dire dont la prise se fait à l'air, en présence de CO₂. Dans ce cas, la réaction de carbonatation est à l'origine du durcissement



Figure 1.7 – Cristaux de carbonate de calcium CaCO_3 (à gauche) et plaquettes de portlandite Ca(OH)_2 à droite.

de la chaux. Le phénomène étant limité par la diffusion du CO_2 dans les pores de la chaux, c'est une prise qui a lieu sur des temps beaucoup plus longs que la prise d'un matériau cimentaire, de l'ordre de quelques semaines à quelques mois. Cette réaction se fait en plusieurs étapes, qui nécessitent la présence à la fois de CO_2 et d'eau.

1. Dans un premier temps, le CO_2 s'hydrate : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
2. En milieu basique : $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$
3. Par ailleurs $\text{Ca(OH)}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HO}^-$
4. Et finalement $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$

Pour que la carbonatation ait lieu, il faut donc que la quantité d'eau soit suffisante pour hydrater le CO_2 initialement. Cependant, elle doit être limitée afin que le CO_2 puisse diffuser jusqu'à la portlandite. L'humidité relative optimale pour la carbonatation est estimée à 60% dans le béton [39].

Vieillissement

Mélangée à l'eau, la chaux hydratée constitue une pâte ("lime putty") ou un lait de chaux. Elle est souvent conservée sous cette forme, dans une enceinte close, afin de limiter la carbonatation.

En revanche, elle subit un vieillissement qui a une influence sur la morphologie des cristaux, certainement à l'origine des pratiques des Romains évoquées précédemment. En effet, plusieurs auteurs [40], [41] ont observé des changements de microstructure complexes dans la pâte de chaux dans ces conditions. Selon eux, les cristaux de portlandite subissent à la fois un changement de structure cristalline au cours du temps, mais aussi une diminution de la taille des particules. Ces changements seraient dus à la différence de solubilité entre les faces des cristaux, elle-même due à des énergies de surfaces différentes. Cela entraînerait la dissolution de certaines faces du cristal, ainsi que la précipitation hétérogène de cristaux de portlandite nanométriques sur les cristaux préexistants. Ces changements induisent le renforcement mécanique du système au cours du temps ([40], [42], [43], [41]). Ils ont également des répercussions importantes sur la rhéologie de la pâte de chaux.

1.2.3 Effet de la chaux sur la prise du ciment

Actuellement, de nouveaux liants se développent, qui combinent la chaux hydratée et le ciment. Ces liants sont en particulier utilisés pour la restauration de bâtiments anciens, originellement fabriqués en chaux ([44],[45],[46]), mais sont également adaptés au béton de chanvre [15]. Ils ont en effet l'avantage d'allier la très bonne résistance au jeune âge du ciment à la porosité de la chaux. Ce mélange permet donc d'obtenir un liant qui peut être démoulé rapidement, tout en conservant les avantages de "respirabilité" qui caractérisent les murs ou les enduits en chaux.

Toutefois, la porosité présente des inconvénients, aussi bien en termes de propriétés mécaniques que de durabilité. En effet, c'est un vecteur de transport de l'eau qui peut elle-même permettre à des agents agressifs (chlorures, sulfates) de s'introduire dans le mur, ou bien conduire à des phénomènes d'efflorescence. Pour ces raisons, de nombreuses recherches portent sur l'effet de la chaux sur la porosité du matériau final [45], [47] et les propriétés mécaniques [48] de ce dernier. En particulier, il a été montré que la résistance mécanique diminue très fortement dès qu'une petite quantité de chaux est ajoutée.

L'influence de la chaux sur la prise du ciment a été peu étudiée. Toutefois, cela permettrait d'apporter des informations clés dans la compréhension des propriétés du système final. Uchikawa [49] a étudié l'influence de l'addition de petites quantités de chaux vive ou hydratée dans une pâte de ciment et a montré que les deux accélèrent la réaction d'hydratation.

Nicoleau [30] a étudié l'effet de plusieurs accélérateurs de prise, dont la chaux. Pour ce faire, il a utilisé un modèle développé précédemment par Garrault pour décrire la croissance des CSH dans les pâtes d'alite et de bélite [50]. Il a ensuite comparé ses résultats à des mesures de calorimétrie isotherme et des images MEB. Il montre ainsi qu'en présence de chaux, la précipitation se fait dans les pores de la pâte. Par ailleurs, les résultats de sa simulation ainsi que les images MEB semblent montrer que dans ce cas, la nucléation ne se fait pas à la surface des grains de chaux. La présence de chaux permettrait donc la précipitation d'hydrates plus facilement dans les pores de la pâte, mais sans que cela soit dû à un effet de surface. Dans ce cas, il suppose que la présence de chaux augmente la probabilité de germination homogène. Cependant, il n'a pas validé cette hypothèse en testant l'effet de plusieurs concentrations en chaux dans le mélange initial.

1.3 Le chanvre

Le chanvre utilisé pour la fabrication du béton de chanvre est le *Canabis Sativa L.*, une plante herbacée naturelle originaire des régions équatoriales. Outre ses effets psychotropes connus, cette plante est cultivée pour des applications dans la papeterie, les cordages, l'isolation phonique et thermique, ou en association avec des matières plastiques dans des

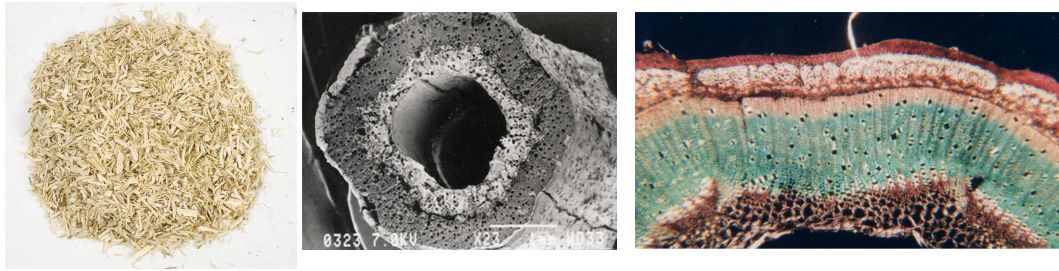


Figure 1.8 – A gauche : Chènevotte telle qu'utilisée dans notre béton de chanvre. Au centre : Coupe d'une tige de chènevotte [51]. A droite : Observation en microscopie optique d'une coupe transversale de tige de chanvre colorée au carmino-vert de Mirande. En rouge, les tissus riches en cellulose (épiderme et moëlle). En vert, les tissus lignifiés (bois). Images réalisées par M. Vignon [51]. Les échelles ne sont pas précisées sur ces images, mais une tige de chanvre a un diamètre d'environ 1 à 2 cm.

matériaux composites. Plusieurs parties de la plante peuvent être utilisées : les graines pour l'alimentation et les cosmétiques, les feuilles pour des huiles essentielles, les fibres pour le renforcement de matériaux composites ou la papeterie, et le bois comme litière animale [51]. Classiquement, la plante est cultivée pour ses fibres, et le bois représente donc un sous-produit de cette culture, qu'il s'agit de valoriser.

Les granulats issus du bois de chanvre sont très poreux, et capables d'absorber de grandes quantités d'eau. En cela, ils sont complètement différents des grains minéraux habituellement utilisés comme granulats dans la construction.

1.3.1 Structure du chanvre

La tige du chanvre est creuse et se compose de plusieurs parties (figure 1.8). Le centre est vide et entouré du xylème (ou bois), lui-même entouré d'une écorce constituée principalement de fibres [15]. La partie la plus jeune du bois située le plus près du centre est appelée moëlle. Elle correspond à la partie non-encore lignifiée du bois. En effet, dans le processus de croissance de la plante, la moëlle se lignifie pour acquérir sa résistance mécanique et former le bois.

Dans ce travail, seul le bois de la tige est utilisé. Une fois broyé, il donne des copeaux d'une longueur de l'ordre du centimètre appelés "chènevotte". Parmi ces copeaux, il reste plus ou moins de fibres qui n'ont pas pu être séparées à la fabrication (figure 1.8).

La très forte porosité du chanvre est visible au microscope électronique à balayage (figure 1.9). Elle est organisée en capillaires parallèles au sens de croissance de la plante, ce qui explique ses fortes capacités d'absorption d'eau. Ces capillaires sont en fait les cellules du bois, et il apparaît sur les sections longitudinales que ces cellules peuvent communiquer entre elles par des "trous" appelés punctuations.

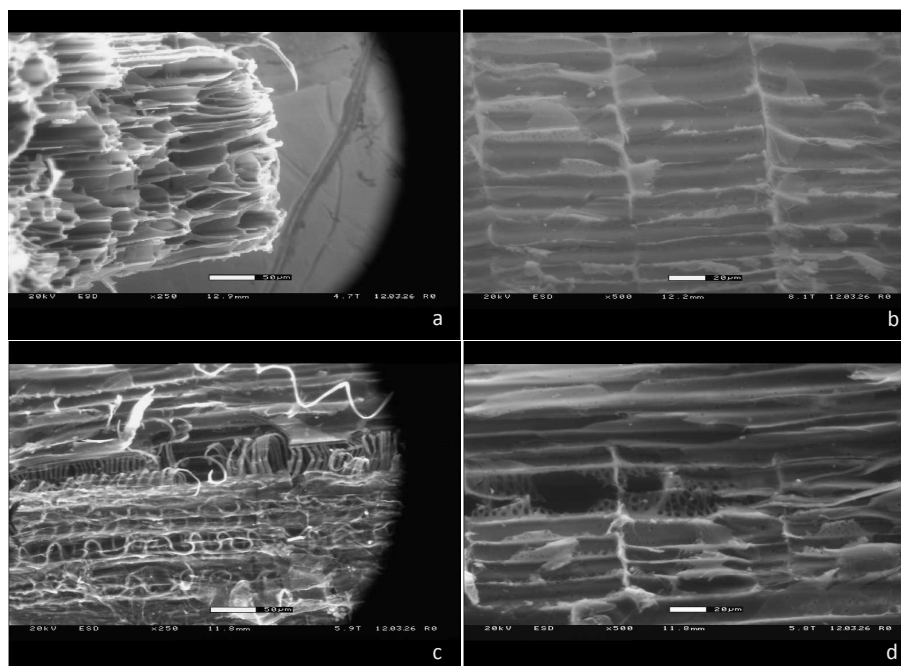


Figure 1.9 – Images d’un morceau de chènevotte réalisées au Microscope Electronique à Balayage Environnemental par Rossana Combes (Université Paris-Est); a. extrémité d’un morceau de chènevotte, b. et d. observations de la partie latérale de la particule, présentant des ponctuations (points noirs), c. fibres observées dans une zone de la partie latérale du morceau de chanvre.

Les parois entre les cellules sont des parois lignocellulosiques principalement composées de cellulose (40 à 60%), d’hémicelluloses (10 à 20%) et de lignines, qui sont les trois polymères les plus abondants dans la nature.

La cellulose est une macromolécule linéaire composée de 10 000 monomères de (1,4)- β -D-glucopyranose (=glucose). Elle possède une extrémité réductrice et une extrémité non réductrice (figure 1.10). Les macromolécules de cellulose s’associent les unes aux autres de manière ordonnée par des liaisons hydrogènes, constituant ainsi la cellulose cristalline : 6 molécules associées forment une microfibrille, 6 microfibrilles forment une macrofibrille et plusieurs macrofibrilles forment une fibre de cellulose [52]. La cellulose peut aussi se présenter à l’état amorphe, présentant alors davantage de groupements hydroxyles libres que la cellulose cristalline [53]. Dans tous les cas, elle n’est pas soluble dans l’eau.

Les hémicelluloses ont pour rôle de relier les fibres de cellulose entre elles, mais aussi de les lier avec d’autres composés. Contrairement à la cellulose, ce n’est pas un polymère linéaire mais un polymère branché constitué de différents types de sucres, et toujours amorphe. De même que la cellulose, elle n’est pas soluble dans l’eau. Elle est cependant

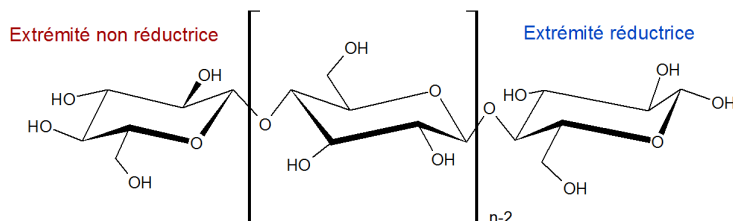


Figure 1.10 – Structure de la cellulose

plus facile à hydrolyser, en milieu basique ou acide.

1.3.2 Caractérisation

A ce jour, il n'existe aucune norme pour définir précisément comment mesurer des caractéristiques du chanvre telles que son absorption d'eau, sa granularité ou sa densité en vrac.

1.3.2.1 Imbibition du chanvre

De même que tous les matériaux végétaux constitués en grande partie de cellulose, le chanvre est hydrophile. En effet, les liaisons hydrogène que l'eau forme avec les groupements hydroxyles de la cellulose sont assez fortes [53]. Cette hydrophilie, associée à la structure capillaire des pores du chanvre, permet à l'eau de pénétrer dans le chanvre par capillarité.

La manière classique de mesurer l'absorption d'eau du granulat de chanvre est de plonger un échantillon de quelques dizaines de grammes dans l'eau pendant un temps donné, puis de le peser. Cette méthode a l'avantage d'être simple, mais présente cependant un inconvénient : l'eau s'adsorbe également à la surface externe des particules de chanvre. Une centrifugation légère de l'échantillon est généralement effectuée avant la mesure, mais influence fortement le résultat final et ne permet pas de contrôler le retrait d'eau.

Malgré cela, ces mesures donnent une première idée de la vitesse d'absorption d'eau du chanvre. Il a été montré que l'adsorption d'eau initiale de la chènevotte est très rapide. En une minute, elle a absorbé 50% de sa capacité maximale en eau, et selon Cerezo, cette quantité n'évolue plus entre 10 min et 1h [3]. Cependant, il est généralement admis qu'une mesure après 48h d'immersion fournit une donnée de référence pour l'absorption maximale de la chènevotte [15].

1.3.2.2 Mesure de la granularité

La granularité peut être mesurée par tamisage classique avec des tamis à ouverture carrée. Toutefois, cette méthode n'est pas adaptée à la morphologie des particules de chènevotte. En effet, les particules peuvent soit passer dans le sens de la largeur, soit être retenues dans le sens de la longueur. Pour avoir une bonne répétabilité de cet essai, il faut allonger fortement les temps de tamisage. Ce problème a été solutionné par la mise en place d'une méthode basée sur l'analyse d'images. Des particules de chènevotte sont étalées sur un support transparent, recouvertes d'un fond noir et scannées avec un scanner classique. La couleur claire de la chènevotte ressort sur le fond noir et permet, après binarisation de l'image, de définir le contour des particules. En assimilant la particule à une ellipse, des calculs permettent alors de mesurer le grand diamètre et le petit diamètre. Il est ainsi possible de mesurer le diamètre de Feret maximum (diamètre du plus petit cercle entourant l'objet) et le diamètre de Feret minimum (largeur du rectangle le plus étroit contenant l'objet), ou encore le périmètre et l'aire de chaque particule [15].

1.3.3 Parallèle avec le bois

Il est intéressant de noter que la partie boisée de la tige du chanvre a une structure proche du bois. Comme le bois a été beaucoup plus étudié que le chanvre il est important de relever quelques informations connues qui pourraient nous être utiles lors de l'étude du chanvre.

1.3.3.1 Structure du bois

Comme dans le chanvre, les cellules qui constituent le bois sont allongées. Elles sont appelées lumen et sont séparées entre elles par une paroi cellulaire. La paroi cellulaire du bois se compose majoritairement de ce que l'on appelle une paroi secondaire. Des points de communication peuvent exister entre les cellules sous forme de ponctuations : dans ces zones, la paroi secondaire disparaît et seule une paroi primaire est présente.

1.3.3.2 Imbibition du bois

Dans le bois, l'eau est présente sous trois formes. Elle peut être liée chimiquement aux molécules qui composent la paroi cellulaire. Elle est appelée "eau de composition". Dans ce cas, il faut chauffer le bois à de très hautes températures pour la détacher, ce qui aboutit à la destruction du matériau. Elle peut également être adsorbée dans la paroi cellulaire, elle est alors appelée "eau d'imprégnation". Et finalement, elle peut se trouver sous forme liquide dans les lumens.

Lorsqu'un échantillon de bois est mis en présence d'eau, l'eau s'adsorbe tout d'abord dans les parois cellulaires par des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles de la cellulose [54]. Lors de cette adsorption, les molécules d'eau s'introduisent dans la paroi

cellulaire, induisant son gonflement. Lorsque l'eau s'adsorbe dans la cellulose cristalline, celle-ci est irréversiblement transformée en cellulose amorphe [54], dans laquelle les groupements hydroxyles libres sont plus nombreux. C'est lors de cette étape que le bois gonfle.

Selon Stamm et Hansen ([54]), cette adsorption d'eau dans les parois s'accompagne également d'une "compression" de l'eau. Celle-ci serait due aux interactions hydrogène entre la paroi et les molécules d'eau qui seraient supérieures aux interactions entre molécules d'eau. Une réorientation des molécules d'eau pourrait aussi contribuer à la compression de l'eau d'imprégnation. Cette hypothèse vient du fait qu'à l'origine, la porosité du bois a été mesurée en plongeant le bois dans différentes substances plus ou moins polaires et plus ou moins hydrophiles, et en regardant l'augmentation de volume associée à la présence de bois. L'augmentation de volume dans le cas de l'eau étant plus faible que dans le cas d'autre solvants, elle peut être expliquée par une augmentation de la densité de l'eau liée à la paroi cellulaire. Cependant, cette explication a été rejetée par Hermans, qui pense que les molécules d'eau pénètrent dans des micropores inaccessibles aux autres solvants [55].

Lorsque tous les sites de sorption de la paroi sont occupés, l'eau supplémentaire reste sous la forme liquide dans les lumens. La quantité d'eau nécessaire pour que la paroi cellulaire soit saturée est appelée point de saturation des fibres (PSF). Lors de l'imbibition, l'eau entre dans les cellules par capillarité et circule d'une cellule à l'autre par l'intermédiaire des ponctuations. Celles-ci peuvent s'ouvrir pour laisser passer un liquide, mais demeurent fermées en présence de gaz. [56].

Par ailleurs, l'adsorption d'eau dans les parois cellulaires du bois a aussi des conséquences sur les propriétés mécaniques. Comme l'eau s'insère dans de la cellulose amorphe, elle permet de la lubrifier, ce qui rend le bois plus déformable [57].

1.3.4 Autres granulats végétaux

De nombreux autres granulats végétaux peuvent être utilisés pour la fabrication d'agro-bétons, comme le lin, le tournesol, la betterave, la noix de coco, la paille, le liège ou le miscanthus. Ils représentent souvent des déchets de l'industrie alimentaire ou des co-produits agricoles. Parmi ces granulats, nous avons choisi d'étudier de manière plus détaillée la paille et le miscanthus afin de les comparer au chanvre.

1.3.4.1 Paille

La paille est constituée de la tige séchée de certaines variétés de céréales coupées au moment de la moisson. Selon les céréales, la paille peut être plus ou moins creuse. Elle est constituée d'une paroi d'environ 100 à 200 μm formée par des canaux hexagonaux de forme très allongée de diamètre 10 à 20 μm [58] (figure 1.11).

Comme pour le chanvre, l'absorption d'eau se déroule en deux étapes : une absorption très rapide dans un premier temps, pendant laquelle la paille absorbe 1,5 à 3 fois sa masse

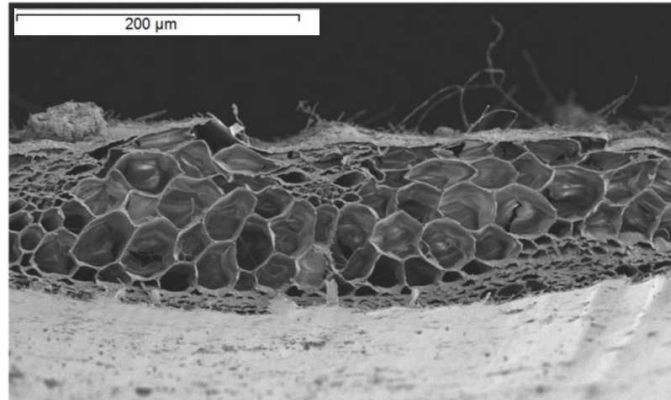


Figure 1.11 – Image en microscopie électronique à balayage de la section d'une tige de paille [58]

en eau, puis une imbibition plus lente, pendant au moins une heure [58]. Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'absorption de l'eau de la paille semble augmenter avec la température [58].

1.3.4.2 Miscanthus

Le miscanthus géant, aussi appelé "herbe à éléphants" est une espèce hybride de plante herbacée créée par l'Homme. Une utilisation de cette plante dans le domaine de la construction comme granulats végétal a déjà été envisagée [59]. Il semble en effet que les propriétés d'adhésion matrice-granulat soient bonnes. Cependant, le retard de prise dû à la présence du matériau lignocellulosique est très important.

De même que le chanvre et la paille, le miscanthus a une grande capacité d'absorption d'eau. En effet, il peut absorber deux fois sa masse en eau très rapidement, en quelques minutes, et monter jusqu'à 300% d'absorption au bout de 24h [59].

1.4 Effet des extractibles sur la prise du ciment

La présence d'extractibles du chanvre dans la matrice minérale est souvent considérée comme étant à l'origine du retard voire de l'absence de prise parfois observés dans le béton de chanvre. Nous nous intéressons dans cette partie aux mécanismes proposés pour expliquer ces phénomènes.

1.4.1 Dégradation alcaline de la cellulose

Lorsque le chanvre est mélangé au liant, il est soumis à un environnement très alcalin. En particulier, la cellulose et les hémicelluloses qui composent le chanvre peuvent subir une dégradation alcaline. La dégradation alcaline de la cellulose a été étudiée entre autre

dans l'idée de transformer la cellulose en huile capable de remplacer le pétrole, et pour prévenir les risques de dégradation des déchets de l'industrie nucléaire à base de cellulose (vêtements, tissus) une fois enfouis en présence de ciment. Il est donc connu que l'hydrolyse de la cellulose peut conduire à la formation de sucres réducteurs qui s'oxydent rapidement pour donner des acides faibles [60], [61].

Pour des températures inférieures à 170°C, les liaisons entre monomères de glucose sont stables en milieu alcalin [62]. Cependant, il a été remarqué qu'en présence d'hydroxyde de sodium, la masse moléculaire de la cellulose diminuait considérablement. Il a été montré que cette dégradation est due à la formation d'acides isosaccharinique et formique [61] qui se détachent de la chaîne de monomères de cellulose de son côté réducteur. Ainsi, les monomères se détachent un par un et la chaîne s'érode progressivement selon un mécanisme appelé "peeling", alors que la concentration en acides augmente dans la solution intersticielle. A priori, cette réaction pourrait conduire à la consommation intégrale de la chaîne. Toutefois, il arrive qu'une réaction alternative conduise à une extrémité non réductrice de la chaîne de cellulose. La réaction ne peut alors plus se poursuivre.

En revanche, pour des températures supérieures à 170°C, des scissions se produisent aléatoirement dans la chaîne de polymères, entraînant ainsi une diminution de la masse moléculaire plus importante que dans le cas de la dégradation alcaline à basse température [62].

1.4.2 Effet des sucres sur la prise du ciment [1]

Certains additifs sont connus pour avoir la propriété de retarder la prise du ciment. C'est par exemple le cas du sucre, qui est aussi certainement le plus connu, mais dont les mécanismes ne sont toujours pas complètement compris. Certains sucres sont plus actifs que d'autres, et il semble qu'en augmentant la quantité de sucre, l'effet retardant devient plus visible. Il est généralement admis que cet effet est dû à l'adsorption des molécules de sucre soit à la surface des particules de ciment anhydre, soit à la surface des hydrates, soit des deux, formant ainsi une barrière à l'hydratation. Cette adsorption se ferait par un processus de chélation dont le résultat serait un complexe formé des molécules organiques et des ions métalliques de la phase cimentaire. Taplin et Bruere ont montré respectivement que les groupes HO-C=O et HO-C-C=O , pour lesquels les deux atomes d'hydrogène peuvent s'approcher l'un de l'autre, sont favorables à la formation d'un complexe. Ces groupes apparaissent en général à la suite de la dégradation alcaline des molécules initialement présentes dans la solution intersticielle du ciment.

Un mécanisme expliquant l'effet retardant du sucre sur la prise du ciment a été proposé par Young en 1972. Selon lui, les molécules organiques forment des complexes avec les ions aluminium des phases aluminates. Lorsque la précipitation des hydrates démarre, leur croissance est limitée par l'adsorption de molécules de sucre. Petit à petit, les sucres sont incorporés dans les hydrates et l'hydratation peut se poursuivre. Selon Young, les

sucres s'adsorbent donc à la fois sur les particules de ciment anhydres et sur les hydrates.

Par ailleurs, il a été montré [63] que le gluconate de calcium a le même effet retardant que les sucres. Cela est dû à la formation d'un complexe Gluconate-Al ou Gluconate-Ca qui bloque la croissance des CSH. Dans ce cas, tant que du gluconate est ajouté à la pâte de ciment, celui-ci ne s'hydrate pas. En revanche, lorsque l'on arrête l'ajout de gluconate, le ciment s'hydrate : les CSH croissent autour du ciment en incorporant les molécules organiques, jusqu'à ce que celles-ci soient complètement recouvertes.

1.4.3 Effets connus des extractibles sur la prise

Des effets retardants des extractibles sur la prise des liants hydrauliques utilisés dans le béton de chanvre ont très souvent été observés. Ils concernent aussi les bétons de bois. Dans ce dernier cas, il est difficile d'identifier l'origine du retard de prise du liant hydraulique étant donné l'hétérogénéité de ce matériau et de la variabilité entre les espèces. Cependant, il a été remarqué que la période d'abattage peut jouer un rôle important car le taux de sucres dans la sève de printemps est plus importante, et entraîne donc un retard de prise supérieur [64]. Par ailleurs, il semble que le taux d'hémicelluloses soit facteur important, puisque ceux-ci seraient à l'origine des retards de prise bien plus que la cellulose ([64],[12]).

Le retard de prise est donc souvent associé à la présence de sucres libérés par les particules végétales. Comme indiqué précédemment, ils ont un effet néfaste sur l'hydratation du ciment. Les mécanismes associés à l'effet des extractibles sont donc les mêmes que ceux qui tentent d'expliquer l'effet des sucres sur l'hydratation de la pâte de ciment. Diquelou [12] cite cependant une hypothèse supplémentaire, en plus de l'adsorption des sucres sur les anhydres ou sur les hydrates. Il évoque la formation de complexes composés des ions Ca^{2+} et des molécules organiques, et la formation de sels insolubles, qui feraient diminuer la concentration en calcium en solution.

Par ailleurs, il semblerait que ces effets soient encore plus marqués sur des pâtes contenant uniquement un liant hydraulique tel que le ciment [6], mais qu'ils soient atténués en présence de chaux [12].

1.5 Transferts d'eau en milieu poreux

Les transferts d'eau dans un milieu poreux peuvent se faire par diffusion de vapeur, ou par transferts d'eau à l'état liquide. Nous résumons ici les lois qui nous permettront de décrire les transferts d'eau dans le béton de chanvre.

1.5.1 Imbibition capillaire en milieu poreux

L'imbibition capillaire dans un milieu poreux peut être modélisée par la loi de Washburn [65]. Le milieu poreux est alors considéré comme un ensemble de capillaires cylindriques verticaux et parallèles de rayon r qui s'imbibent du seul fait de la force capillaire.

Lorsque le milieu poreux est mis en contact d'une surface d'eau, on peut calculer h , la hauteur du front de pénétration de l'eau dans le milieu poreux en fonction du temps (équation 1.5).

$$h = \sqrt{\frac{R_p \gamma \cos \theta}{2\eta} \cdot t} \quad (1.5)$$

où R_p est le rayon des pores du milieu poreux, γ la tension superficielle du liquide, θ l'angle de contact entre le liquide et la paroi du capillaire et η la viscosité dynamique.

Dans notre cas, le fluide est l'eau, et celle-ci est considérée comme un liquide mouillant vis-à-vis du milieu poreux qui s'imbibe. On peut donc simplifier $\gamma=10^{-1}$, $\cos\theta=1$ et $\eta=10^{-3}$. On obtient alors l'équation 1.6.

$$h = \sqrt{\frac{R_p}{2} \cdot 10^2 \cdot t} \quad (1.6)$$

1.5.2 Déplacement d'un fluide en milieu poreux

Les transferts d'eau en milieux poreux sont décrits par la loi de Darcy, qui exprime le débit d'un fluide incompressible à travers un milieu poreux. Dans le cas où la gravité est négligée, elle s'écrit :

$$\nabla p = \frac{\eta}{k} \cdot V \quad (1.7)$$

où p est la pression, η la viscosité dynamique du fluide, k la perméabilité du milieu poreux et V la vitesse du fluide à travers le poreux.

1.6 Objectif de la thèse

Dans cette thèse, l'objectif est de comprendre les transferts d'eau dans le béton de chanvre, que ce soit l'eau liquide à l'état frais, ou la vapeur d'eau, une fois le béton pris. L'état frais fera l'objet des chapitres 3 à 5 alors que l'état sec après la prise fera l'objet du chapitre 6.

Les études présentées dans cette partie montrent qu'il est essentiel de mieux comprendre les transferts d'eau qui ont lieu dans le béton de chanvre au moment de la prise. En effet, la mise en place du béton peut être gênée par la forte capacité d'absorption du chanvre, qui réduit rapidement sa maniabilité. De plus, il arrive que le béton ne prenne pas car le liant hydraulique ne s'hydrate pas, ce qui nécessite une reconstruction complète des zones touchées. La littérature concernant ce sujet fait état de nombreuses mesures "empiriques" qui permettent de mettre en évidence certains phénomènes, mais pas de les

comprendre totalement. Grâce à la RMN notamment, nous tenterons de répondre à ces questions.

Avant d'étudier les transferts au cours de la prise, il paraît nécessaire de comprendre l'impact de l'eau sur chacun des composants de manière distincte. Pour cette raison, nous nous intéresserons d'abord séparément à la prise du liant et à l'imbibition de la chènevotte.

Nous avons choisi de travailler avec un liant composé de ciment et de chaux en proportions égales, afin d'être représentatif des liants industriels classiquement utilisés. Les mélanges de ciment et de chaux sont des mélanges encore assez peu connus. Ils seront donc étudiés en détail dans le chapitre 3. Pour cela, nous mesurons dans un premier temps les évolutions structurelles et mécaniques d'une pâte de ciment au cours de la prise. En comparant ces mesures à celles de calorimétrie, très classiques dans le domaine des matériaux cimentaires, nous pourrions identifier les évolutions structurelles mises en jeu lors de la prise. Les mêmes types de mesures sur une pâte de chaux nous permettront de mieux comprendre quelles évolutions structurelles interviennent dans une pâte de chaux au cours de son vieillissement. La comparaison de l'étude des mélanges de ciment et chaux avec les résultats obtenus pour la pâte de ciment permet ensuite d'identifier les effets de la chaux sur la prise du ciment. Enfin, la pâte de liant s'hydratant en présence de particules de chènevotte dans le béton de chanvre, il est nécessaire de regarder comment s'hydratent les mélanges ciment-chaux précédents en présence d'extractibles du chanvre et de particules de chanvre.

De même qu'il est nécessaire d'étudier le liant seul avant d'examiner son comportement dans le béton de chanvre, nous nous intéressons à l'imprégnation du chanvre dans le quatrième chapitre. Pour ce faire, nous mesurerons la vitesse d'absorption d'eau par la chènevotte par pesée et par RMN, avant de localiser l'eau absorbée à l'aide de mesures de micro Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

Connaissant les évolutions du chanvre et du liant, nous nous intéresserons aux transferts au cours de la prise. Il ressort de notre revue bibliographique que la RMN est une technique particulièrement adaptée pour quantifier les transferts entre liant et chanvre. En effet, elle permet de quantifier l'eau liquide dans chaque type de pore (liant et chanvre) du béton. Cependant, avant d'étudier le béton de chanvre, nous étudierons un système beaucoup plus modèle, constitué d'un fritté de billes de verre (chanvre modèle) et d'une pâte de ciment seul (liant simplifié). Ce système permet de mieux comprendre l'origine des transferts mis en évidence par la suite lors de la prise du béton de chanvre réel. Nous nous intéresserons également la répartition initiale de l'eau dans le béton pour tenter de comprendre ce qui la détermine.

Dans le chapitre 6, nous chercherons à quantifier et localiser l'adsorption d'eau dans un béton placé dans une humidité relative élevée, après la prise. En effet, la RMN nous permet de distinguer l'eau qui s'adsorbe dans le liant de celle qui s'adsorbe dans le chanvre.

De cette manière, nous pourrions observer l'influence de divers paramètres comme la fraction de chaux dans le liant, ou la fraction de chanvre sur la répartition de l'eau adsorbée. Des mesures d'imagerie sur des éprouvettes représentatives d'un mur permettent de localiser "géographiquement" l'eau adsorbée. En particulier, il sera possible de comparer l'adsorption dans la croûte de surface et dans le reste de l'éprouvette.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Contents

2.1	Matériaux et protocoles	46
2.1.1	Matières premières	46
2.1.1.1	Ciment	46
2.1.1.2	Chaux	46
2.1.1.3	Liants modèles	47
2.1.1.4	Chanvre	49
2.1.1.5	Fritté	49
2.1.2	Protocoles de préparation des échantillons	49
2.1.2.1	Préparation des pâtes	49
2.1.2.2	Chanvre	51
2.1.2.3	Béton de chanvre	52
2.1.3	Humidification des échantillons	54
2.1.4	Caractérisation des mélanges	56
2.1.4.1	Concentration solide	56
2.1.4.2	Mélange ciment+chaux	57
2.2	Techniques utilisées	58
2.2.1	Résonance Magnétique Nucléaire	58
2.2.1.1	Principe de la relaxométrie	58
2.2.1.2	Mesure de T_1 par Inversion-Récupération	61
2.2.1.3	Mesure de T_2	66
2.2.1.4	Imagerie par Résonance Magnétique	67
2.2.1.5	Appareils	70
2.2.2	Rhéométrie	72
2.2.2.1	Principe	72
2.2.2.2	Instruments et choix de la géométrie	73
2.2.2.3	Protocoles de mesure	74
2.2.3	Calorimétrie isotherme	75

Dans ce chapitre, nous décrivons les matériaux utilisés ainsi que les protocoles mis en place, avant de détailler les principales techniques de mesure employées au cours de ce travail.

2.1 Matériaux et protocoles

Pour les expériences présentées dans la suite de ce travail, nous avons principalement utilisé les matériaux réels qui constituent le béton de chanvre, c'est-à-dire du ciment, de la chaux, du chanvre et de l'eau. Nous les présentons ici, ainsi que les quelques matériaux modèles utilisés pour aider à la compréhension de certains phénomènes. Nous détaillons également tous les protocoles de préparation des échantillons, propres à chaque technique de mesure.

2.1.1 Matières premières

Pour le liant, nous présentons dans cette partie le ciment et la chaux, constituants principaux du liant industriel, ainsi que le kaolin et la bentonite, utilisés comme liants modèles dans le chapitre 5. Nous présentons également le chanvre ainsi que le fritté de billes de verre qui fait office de chanvre modèle dans le chapitre 5.

Tous les mélanges sont réalisés avec de l'eau distillée, à l'exception des bétons fabriqués pour les mesures IRM, pour lesquels l'eau du robinet est utilisée.

2.1.1.1 Ciment

Le ciment utilisé est un ciment gris de type CEM I 52.5 N fourni par Vicat. Sa composition minéralogique a été analysée par diffraction des rayons X (DRX) et la méthode de Rietveld. Sa composition a été déterminée par une analyse thermogravimétrique sur un appareil TGA-2000 de Las Navas Instruments® avec une rampe de températures de 20°C à 950°C, avec une progression de 5°C par minute. La surface spécifique a été mesurée par adsorption d'azote selon la théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET), en utilisant un TriStar de Micrometrics®. La densité sur poudre a été déterminée selon la norme EN 459-2 (densité apparente de la poudre non tassée). La densité absolue a été estimée d'après la littérature à 3,15 g/cm³. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.1.

La granularité a été déterminée par une mesure de granulométrie laser sur un Coulter LS 13320. Pour éviter une éventuelle agrégation des grains de ciment, l'échantillon a été soumis à des ultrasons pendant 1 minute sur un appareil Sonics - 850W préalablement à la mesure. La granularité du ciment s'étend de 1 à 50 μm avec une taille moyenne d'environ 10 μm (figure 2.1).

2.1.1.2 Chaux

La chaux est une chaux hydratée standard CL90 S (d'après la norme EN 459-1) fournie par Lhoist. Sa composition a été déterminée par une analyse thermogravimétrique (ATG)

Composant	Méthode de mesure	Quantité [wt%]
Ca(OH) ₂	ATG	0,9
CaCO ₃	ATG	1,6
H ₂ O	ATG	0,8
C ₃ S	DRX	56,9
C ₂ S	DRX	22,6
C ₃ A	DRX	0,6
C ₄ AF	DRX	14,8
CaSO ₄ ·2H ₂ O	DRX	1,7
Surface spécifique (m ² /g)	BET	1,3
Densité sur poudre (kg/m ³)	EN 459-2	1080
Densité absolue (kg/m ³ /g)	Littérature	3,15

Tableau 2.1 – Principales caractéristiques physico-chimiques du ciment

sur un appareil TGA-2000 de Las Navas Instruments® avec une rampe de températures de 20°C à 950°C, avec une progression de 5°C par minute. La composition chimique a été mesurée par Fluorescence des rayons X (XRF) avec un MagiX PRO PW 2540 de PANalytical®. La surface spécifique a été mesurée par adsorption d'azote selon la théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET), en utilisant un TriStar de Micrometrics®. On peut noter que cette valeur de surface spécifique est très largement supérieure à celle obtenue pour le ciment. La densité sur poudre a été déterminée selon la norme EN 459-2. La densité absolue a été estimée d'après la littérature à 2,2 g/cm³. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.2.

La granularité a été déterminée par une mesure de granulométrie laser sur un Coulter LS 13320. La chaux a tendance à s'agréger rapidement dans l'eau, ce qui peut conduire à une surestimation des valeurs de tailles de particules. Pour cette raison, l'échantillon a été dans un premier temps soumis à des ultrasons pendant 1 minute sur un appareil Sonics - 850W, et les mesures de granularités ont ensuite été effectuées dans du méthanol. La granularité de la chaux s'étend de 1 à 10 µm avec une taille moyenne de particules d'environ 4 µm, soit légèrement plus faible que celle du ciment (figure 2.1). Les particules détectées au-delà de 10 µm sont probablement des agglomérats de particules que les ultrasons ne sont pas parvenus à casser.

2.1.1.3 Liants modèles

Kaolin

Le kaolin est une argile blanche et est principalement connu pour ses propriétés réfractaires, qui en font un matériau de base pour la fabrication de la porcelaine ou de céramiques haut de gamme. Il est constitué de particules en forme de plaquettes qui s'empilent de manière aléatoire et développent entre elles de faibles interactions colloïdales.

Composant	Méthode de mesure	Quantité [wt%]
Ca(OH) ₂	ATG	91,3
CaCO ₃	ATG	2,7
H ₂ O	ATG	1,8
CaO	XRF	2,51
MgO	XRF	0,59
SiO ₂	XRF	0,58
Al ₂ O ₃	XRF	0,25
SO ₃	XRF	0,06
Surface spécifique (m ² /g)	BET	15,1
Densité sur poudre (kg/m ³)	EN 459-2	403
Densité absolue (kg/m ³ /g)	Littérature	2,2

Tableau 2.2 – Principales caractéristiques physico-chimiques de la chaux

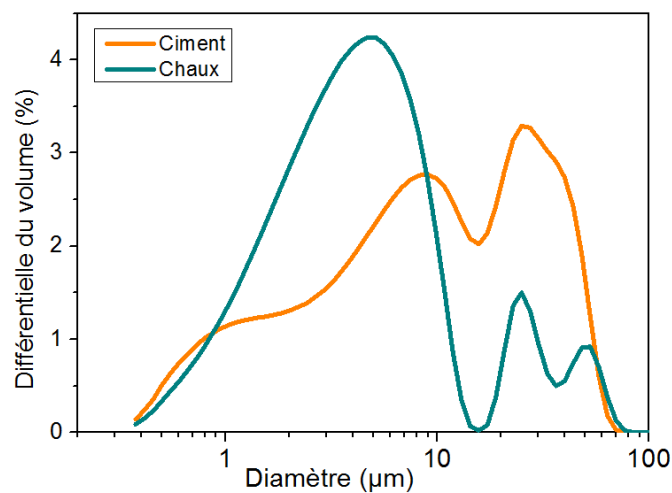


Figure 2.1 – Distribution granulométrique du ciment (orange) et de la chaux (bleu)

Dans ces conditions, les suspensions de kaolin peuvent facilement sédimenter.

Les particules qui le composent sont de l'ordre du micron. L'utilisation d'une concentration solide de 55% en masse, permet d'obtenir un pâte suffisamment concentrée pour qu'elle ne sédimente pas pendant les quelques heures de mesures.

Bentonite

La bentonite est une argile naturelle issue de l'altération des roches volcaniques, principalement utilisée dans le génie civil ou comme boue de forage. Elle est constituée de particules de l'ordre du micron qui développent de fortes interactions colloïdales. La bentonite présente un comportement fortement thixotrope (voir partie 3.1.2). A faible concentration, elle forme, après mélange, un fluide légèrement visqueux. Après un temps de repos, elle se comporte comme un gel qui ne s'écoule pas, et qui peut être détruit par un mélange énergétique. Elle retrouve alors ses propriétés de fluide visqueux [66].

Nous utilisons une bentonite Impersol poudre, Société Française des Bentonites et Dérivés, avec une concentration solide de 9% en masse.

2.1.1.4 Chanvre

Nous avons utilisé un chanvre "Chanvribat" récolté lors d'une année au cours de laquelle l'été et l'automne ont été pluvieux. En conséquence, les plantes ont grandi rapidement en fin d'été, et ont été rouies après la récolte afin de faciliter le processus de défibrage. Ceci explique la taille assez élevée des morceaux de chènevotte. Par ailleurs, il semble que l'hydratation soit particulièrement difficile en présence d'un chanvre roui [12]. Le même lot de chènevotte a été utilisé pour toutes les expériences.

2.1.1.5 Fritté

Dans le système de béton de chanvre modèle présenté au chapitre 5, toutes les particules de chènevotte normalement réparties dans le liant sont représentées par un cube de fritté. Le fritté est fabriqué au laboratoire selon le protocole décrit dans la thèse de F. Osselin [67] avec des billes de 128 à 240 μ m.

Dans ces conditions, les billes sont juste fondues pour coller entre elles. La structure du fritté est donc très proche de celle d'un empilement de billes de verre.

2.1.2 Protocoles de préparation des échantillons

2.1.2.1 Préparation des pâtes

Pour ces mélanges, les poudres sont réunies avant d'être mises en contact avec l'eau.

RMN

Les mesures de RMN sur les pâtes de liant sont réalisées à l'aide du Minispec (voir partie 2.2.1.5). Pour ces mesures, l'échantillon fait environ 3 cm^3 . Toutes les pâtes (ciment, chaux, ciment et chaux) sont réalisées de la même manière.

La pâte est fabriquée en versant les poudres dans l'eau et en mélangeant au mélangeur à tige pendant 1 minute. Une partie de ce mélange est ensuite prélevée pour être mise dans le tube RMN (diamètre 1,8 cm). Le temps entre la mise en contact du ciment avec l'eau et le début de la première mesure est chronométré. Le tube est fermé pour éviter le séchage.

Dans le cas de la pâte contenant des éthers de cellulose, nous avons préparé une pâte de ciment de $E/C = 0,4$ à laquelle nous avons ajouté 0,5 % d'éthers de cellulose par rapport à la masse de ciment anhydre. Nous avons utilisé le Tylose HEMC MH 100 000 P6 de Shinetsu. Le Tylose, sous forme de poudre, a été ajouté à la poudre de ciment anhydre. Le mélange entre poudre et eau a ensuite été réalisé de la même manière que pour les pâtes de ciment classiques.

Rhéométrie

Il a déjà été montré que la préparation d'une pâte de ciment pour des mesures de rhéométrie est très importante [68]. En effet, les propriétés rhéologiques du ciment dépendent fortement de l'histoire de l'écoulement de la pâte. Pour pouvoir comparer plusieurs pâtes de ciment, il faut donc mettre en place un protocole précis, lors duquel les matériaux subissent les mêmes déformations au même moment.

Le protocole mis en place pour la pâte de ciment est le suivant : après la mise en contact de la poudre et de l'eau, le tout est mélangé à la spatule pendant 1 minute, puis laissé au repos 45 secondes. Il est ensuite remélangé avec un mélangeur à tige dont l'embout est en forme de "soleil" à 8 pics, pendant 1 minute. La pâte est laissée au repos 45 secondes, introduite dans la cuve en 2 minutes, puis la géométrie est enfoncée, pendant 1 minute 30.

Avant la mesure, le matériau est précisailé pendant 1 minute à 100 s^{-1} . Ensuite, soit la mesure commence directement, soit un temps de repos est appliqué. Pendant l'expérience, la cuve est recouverte d'un capot pour limiter le séchage de l'échantillon.

Ce protocole permet une excellente répétabilité (environ 3%) sur les mesures de fluage présentées figure 2.2, qui seront décrites plus en détail dans le chapitre 3.

Dans certains cas, en particulier pour des pâtes très peu concentrées ($E/C = 0,6$, soit $\phi=0,346$), nous avons supprimé la phase de précisaillement. En effet, celui-ci induit une sédimentation des particules non colloïdales, et l'échantillon n'est plus homogène pendant la mesure. Dans ce cas, les résultats de ces mesures sont comparés à des mesures qui ne subissent pas non plus de précisaillement.

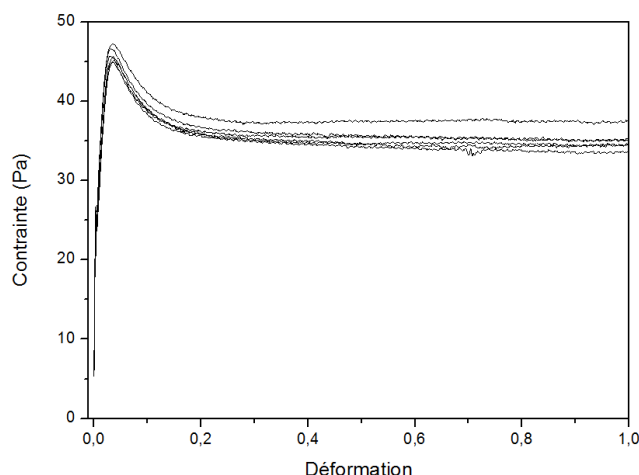


Figure 2.2 – Reproductibilité des mesures de fluage de pâtes de ciment de $E/C = 0,4$ mises en place selon le protocole décrit.

Calorimétrie

Le mélange est réalisé en plaçant les poudres au fond de l'ampoule qui contient le mélange lors de la mesure. L'eau est alors ajoutée par dessus et le tout est mélangé pendant environ 30 secondes avant d'être introduit dans le calorimètre.

2.1.2.2 Chanvre

Etat de référence du chanvre

Le chanvre utilisé est placé à air ambiant jusqu'à stabilisation. Ceci permet de partir d'un état de référence stable, contrairement au chanvre séché à l'étuve qui peut absorber de l'humidité entre sa sortie de l'étuve et la mise en place de l'échantillon. De plus, cet état est plus représentatif du chanvre utilisé en pratique pour la mise en place du béton de chanvre.

RMN

Pour cette mesure, nous utilisons le Minispec (partie 2.2.1.5). La chènevotte est tassée au fond d'un tube RMN de 1,8 cm de diamètre et sur environ 1 cm de haut. De l'eau est ensuite ajoutée à hauteur de l'échantillon. Dans ces conditions, l'eau est en excès par rapport à la masse maximale d'eau que peut absorber le chanvre. La masse de chanvre et la masse d'eau sont pesées initialement, puis le tube est fermé hermétiquement pour éviter tout séchage.

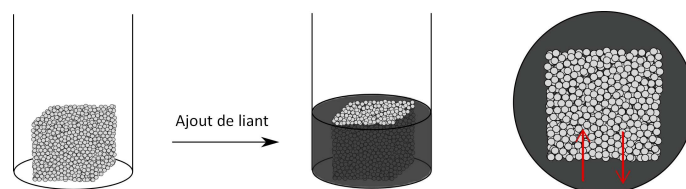


Figure 2.3 – Schéma de la mise en place de l'échantillon de "béton de chanvre modèle".

Composant	Fraction massique (%)
Chaux	17
Ciment	17
Chanvre	15
Eau	51

Tableau 2.3 – Composition du béton de référence, correspondant à une formulation de type "mur".

2.1.2.3 Béton de chanvre

Béton de chanvre modèle

Le béton de chanvre modèle a été utilisé pour des mesures de RMN au Minispec. L'échantillon est mis en place selon la figure 2.3. Un cube de fritté d'environ 1 cm de côté est placé au fond du tube RMN et entouré de pâte de ciment. De cette manière, aucun transfert ne peut avoir lieu par la partie supérieure ou inférieure du fritté. En pratique, pour être sûr que cette condition est vérifiée et que toutes les surfaces latérales du cube sont en contact avec le liant, des morceaux de scotch sont utilisés pour recouvrir les deux parties supérieure et inférieure. Du liant est ajouté jusqu'à dépasser légèrement la hauteur du cube. Le tube est fermé pour éviter le séchage de l'échantillon.

Echantillons frais

Le béton à l'état frais est étudié par RMN, au Minispec. Dans tous les cas, le mélange est fait en grande quantité. La quantité nécessaire à la mise en place de l'échantillon (environ 1 cm³) est ensuite prélevée pour la mesure de RMN, placée dans le tube et légèrement tassée. Le temps entre le premier contact des poudres de liant avec l'eau et le début de la première mesure est chronométré.

Un échantillon de référence sera utilisé pour illustrer les résultats généraux. Il est composé des proportions décrites dans le tableau 2.3 et fabriqué en slurry. Sauf mention contraire, les résultats présentés ont été obtenus avec des échantillons préparés en "slurry".

Slurry

Pour fabriquer un béton de chanvre selon la méthode slurry, le mélange des poudres avec toute l'eau du mélange est réalisé de la même manière que pour les échantillons de pâte étudiées par RMN. Le chanvre est ensuite ajouté et le tout est mélangé pendant environ 1 minute.

Prewetting

En prewetting, on prémouille le chanvre avec un tiers de l'eau totale du mélange pendant environ 2 minutes. Pendant ce temps, la pâte de liant est réalisée avec les deux tiers d'eau restants. On verse ensuite le chanvre préalablement humidifié dans la pâte de liant, et le tout est mélangé environ 1 minute.

Echantillons pris

Pour étudier les transferts d'humidité dans un béton déjà pris, nous avons préparé plusieurs types d'échantillons : des échantillons d'environ 3 cm^3 pour des mesures au Minispec, et des échantillons plus représentatifs d'un mur réel, à étudier à l'IRM. Ces derniers sont des éprouvettes cylindriques de 12 cm de haut et 9 cm de diamètre. Pour chacun d'entre eux, nous avons préparé des échantillons en prewetting et en slurry afin de comparer l'effet de la méthode de fabrication. Dans tous les cas, nous avons utilisé les proportions de notre béton de référence présenté dans le tableau 2.3.

Echantillons "Minispec"

Pour les échantillons destinés à des mesures au Minispec, nous avons choisi d'en fabriquer 10 en slurry et 10 en prewetting. Dans chaque cas, un grand mélange est fabriqué selon les protocoles utilisés pour la fabrication de bétons frais, pour une masse totale d'environ 30 g. Le mélange est réparti dans des tubes RMN pour former les différents échantillons.

Les tubes sont fermés afin d'éviter tout séchage pendant les premiers jours de la prise. Ils ont été ouverts au bout de 7 jours, puis laissés 3 mois à atmosphère ambiante (salle climatisée, 20°C), avant d'être utilisés.

Echantillons "IRM"

Les échantillons destinés aux mesures IRM ont une taille beaucoup plus importante que les échantillons "Minispec". Pour cette raison, et n'ayant pas les équipements adaptés, nous avons réalisé un nouveau mélange pour chaque échantillon, contrairement aux échantillons Minispec. Nous avons fabriqué 9 échantillons : 7 en slurry et 2 en prewetting.



Figure 2.4 – A gauche : échantillon de béton de chanvre dans son moule avant ouverture. A droite, échantillon de béton de chanvre après les 3 mois de prise, une fois le moule intégralement retiré. Il est intéressant de noter qu’une couche plus foncée apparaît sur les premiers centimètres du haut de l’éprouvette, caractéristique d’une croûte observée dans les cas de farinage.

Après mélange des constituants, le tout est mis en place dans un moule cylindrique de 9 cm de diamètre. Le béton est tassé en trois couches en appliquant à chaque fois une pression de 0.005 MPa. Les échantillons obtenus sont des éprouvettes cylindriques de 9 cm de diamètre et de 12 cm de haut. Elles sont scellées de manière à éviter le séchage pendant 11 jours, puis ouvertes à une extrémité afin que l’hydratation se poursuive à l’air libre pendant 3 mois. A la suite de cela, l’intégralité du moule est retirée pour les mesures.

Au moment de démouler les échantillons, nous avons pu remarquer qu’ils sont friables. De plus, ils présentent une couche plus foncée et plus résistante sur la surface par laquelle le séchage a lieu (figure 2.4). Ces signes sont révélateurs d’un cas de farinage, pour lequel le liant s’est très peu hydraté. Cela peut s’expliquer par le chanvre un peu particulier que nous utilisons, qui a été roui avant défibrage. Cependant, les échantillons ont quand même suffisamment de tenue pour qu’ils soient utilisables lors de nos expériences.

2.1.3 Humidification des échantillons

Dans le chapitre 6, nous faisons varier l’humidité relative à laquelle sont soumis les échantillons de béton. L’humidité relative d’un gaz est définie par l’équation 2.1 :

Sel	Humidité relative imposée
Eau pure	100 %
K ₂ SO ₄	97 %
NaCl	75 %
K ₂ CO ₃	43 %
LiCl	11 %

Tableau 2.4 – Humidités imposées par les différents sels utilisés

$$HR(\%) = \frac{p}{p_{sat}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

où p est la pression de vapeur d'eau et p_{sat} la pression de vapeur d'eau à saturation.

Pour imposer une humidité relative à un échantillon, il est classiquement placé dans une enceinte fermée en présence d'une solution saline saturée ou d'eau pure. En présence d'eau pure, la pression partielle en eau est égale à la pression de vapeur saturante, conduisant ainsi à une humidité relative de 100% dans l'enceinte. En revanche, la pression partielle en eau est différente dans le cas d'une solution saline, et dépend du sel utilisé (voir tableau 2.4). De la même manière, l'échantillon peut être desséché en plaçant dans le tube des gels de silice ayant la propriété d'absorber l'humidité.

Afin de suivre les évolutions de nos échantillons en continu, nous avons mis en place un montage simple permettant d'imposer l'humidité relative voulue directement dans le tube RMN. Dans le Minispec, seule la partie inférieure du tube est dans l'appareil. Nous avons donc installé le dispositif de contrôle d'humidité dans sa partie supérieure, selon le schéma présenté figure 2.5. De cette manière, il est possible de suivre l'évolution de l'humidité de l'échantillon au cours du temps lorsqu'une humidité relative donnée lui est imposée.

Les échantillons étudiés à l'IRM sont placés dans des dessiccateurs contenant les mêmes solutions saturées jusqu'à stabilisation.

La stabilisation de la masse d'eau est en réalité très longue à atteindre. Nous attendons donc que la variation de masse soit inférieure à 0,1 %. Nous réalisons également les mesures de manière simultanée pour les échantillons que nous souhaitons comparer, afin qu'ils aient été soumis à une humidité relative donnée pendant le même temps.

Dans la pratique, avec le suivi de l'humidification d'un échantillon qui a été placé en présence d'une solution saturée en sel, il est possible de suivre la vitesse de pénétration d'eau dans l'échantillon. En revanche, dans le cas des gels de silice utilisés comme dessiccants, il est parfois nécessaire de changer les sels, alors saturés en eau, au cours de la dessiccation, afin que celle-ci se poursuive. Dans ce cas, le suivi de la cinétique de dessiccation de l'échantillon n'est possible que dans la phase où les gels sont efficaces.

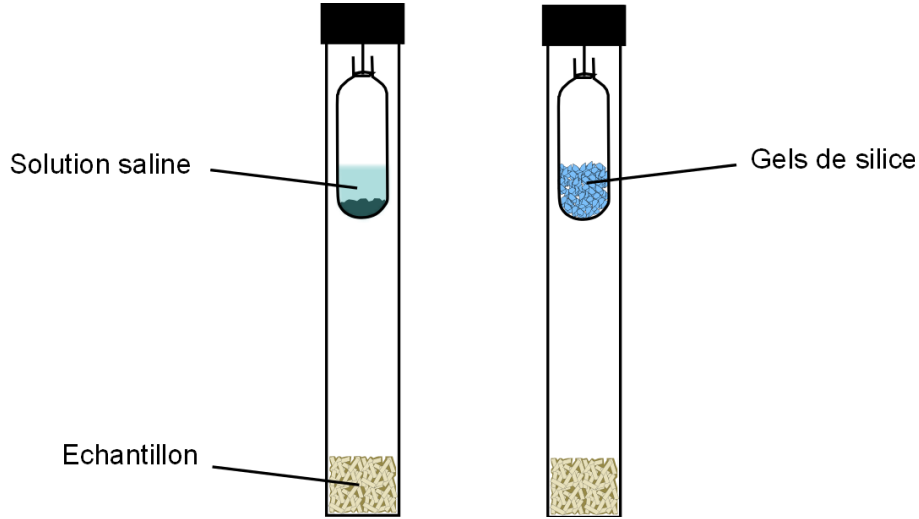


Figure 2.5 – Dispositif expérimental utilisé pour imposer une humidité relative à l'échantillon pendant la mesure RMN.

2.1.4 Caractérisation des mélanges

2.1.4.1 Concentration solide

La concentration solide de la pâte de ciment est décrite classiquement par le rapport de la masse d'eau sur la masse de ciment (noté E/C). Cependant, l'impact de ce rapport sur les propriétés rhéologiques n'est pas direct. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser la fraction volumique solide. Dans le cas d'une pâte de ciment, elle se définit par la formule suivante :

$$\phi_s = \frac{V_c}{V_{tot}} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_c}{\rho_e} \cdot \frac{E}{C}} \quad (2.2)$$

où V_c et V_{tot} sont les volumes de ciment et total respectivement, ρ_c et ρ_e les masses volumiques du ciment et de l'eau respectivement.

Dans le cas de plusieurs composants solides, par exemple pour un mélange de chaux et de ciment, la formule est la suivante :

$$\phi_s = \frac{V_s}{V_{tot}} = \frac{1 + \frac{\rho_c}{\rho_{ch}} \cdot \frac{m_{ch}}{m_c}}{1 + \frac{\rho_c}{\rho_{ch}} \cdot \frac{m_{ch}}{m_c} + \frac{\rho_c}{\rho_e} \cdot \frac{E}{C}} \quad (2.3)$$

où V_s est le volume de solide total, ρ_c , ρ_{ch} et ρ_e les masses volumiques du ciment, de la chaux et de l'eau respectivement, m_c , m_{ch} et m_e les masses de ciment, de chaux et d'eau

E/C	Fraction volumique
0,3	0,469
0,33	0,490
0,4	0,442
0,45	0,414
0,5	0,388
0,515	0,381
0,53	0,375
0,55	0,366
0,6	0,346

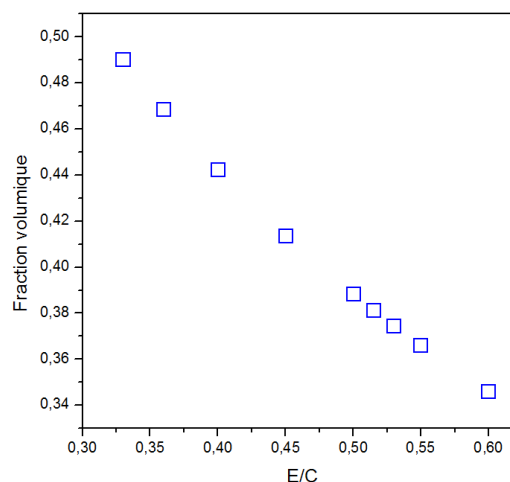


Figure 2.6 – Concentration volumiques en fonction du E/C pour les pâtes de ciment utilisées.

respectivement.

Les valeurs de densités absolues de nos matériaux trouvées dans la littérature sont résumées dans le tableau 2.5.

Composant	Densité [g/cm ³]
Ciment	3.15
Ca(OH) ₂	2.2
CaCO ₃	2.65
H ₂ O	1

Tableau 2.5 – Densités absolues des différents constituants des liants étudiés

2.1.4.2 Mélange ciment+chaux

Pour étudier les mélanges ciment-chaux, il est intéressant de faire varier les fractions de chaux et de ciment dans une large gamme. Cependant, les particules de ciment et de chaux réagissent de manière variable en solution, de sorte que pour une même concentration solide, leurs propriétés rhéologiques sont très différentes. Pour donner un ordre d'idée de cette différence, une pâte de ciment de E/C=0,4 a une consistance similaire à une pâte de chaux de E/Ch=1. La quantité d'eau joue donc un rôle primordial dans ces mélanges. Il faut l'ajuster afin d'obtenir des mélanges maniabiles tout en explorant une large gamme de fractions en chaux dans la pâte de ciment.

Une solution dans la suite de cette étude consiste non pas à étudier une pâte de ciment à laquelle de la chaux est ajoutée afin d'étudier son effet. Il s'agit plutôt de se placer à fraction solide constante et faire varier le rapport $\frac{m_{ch}}{m_c}$. De cette manière, il est possible d'étudier une plus grande gamme de fractions en chaux dans les mélanges ciment-chaux.

2.2 Techniques utilisées

Nous présentons dans cette partie les différentes techniques que nous utilisons par la suite. La Résonance Magnétique Nucléaire nous permet de suivre l'évolution de la structure poreuse des liants, et de localiser l'eau dans les différents pores du béton de chanvre. Les propriétés mécaniques des liants ainsi que leur réactivité sont suivies respectivement par rhéométrie et par calorimétrie.

2.2.1 Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de caractérisation non destructive basée sur les modifications d'aimantation des spins nucléaires de certains atomes d'un milieu, grâce à l'action de deux champs magnétiques conjoints. Le premier est un champ magnétique fixe élevé, \mathbf{B}_0 et le second est un champ magnétique tournant \mathbf{B}_1 [69]. Le noyau le plus fréquemment étudié est le noyau de l'atome d'hydrogène ^1H , de spin $1/2$. En effet, il possède un moment magnétique intrinsèque μ élevé ($42.6 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$) et est très abondant naturellement, ce qui donne lieu à un phénomène de résonance très net.

La RMN est principalement connue pour ses applications en imagerie médicale et en spectroscopie pour la caractérisation de molécules organiques. La relaxométrie se développe aujourd'hui pour des applications plus larges comme le génie civil. Cette technique permet en particulier de caractériser la structure poreuse des matériaux, et de quantifier l'eau dans ces pores.

Dans notre cas, les appareils utilisés nous permettent de détecter principalement les protons de l'eau liquide, et très peu les protons liés à une matrice solide. Mais dans certaines conditions, ces derniers sont visibles, et il faudra alors en tenir compte.

2.2.1.1 Principe de la relaxométrie

Lors d'une expérience de RMN, l'échantillon étudié est placé dans un champ magnétique homogène \mathbf{B}_0 pour imposer une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des noyaux que l'on souhaite détecter. Pour le noyau d'hydrogène, on observe l'apparition de deux niveaux d'énergie possibles, pour lesquels les spins sont orientés parallèlement ou antiparallèlement au champ \mathbf{B}_0 . Or la distribution de Boltzmann implique un léger excès

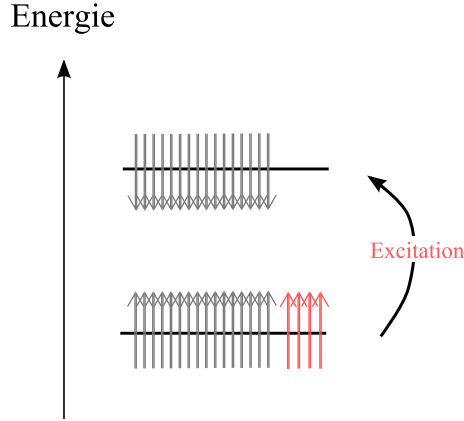


Figure 2.7 – Niveaux d'énergie accessibles aux protons. La distribution de Boltzmann impose un léger excès au niveau d'énergie le plus bas.

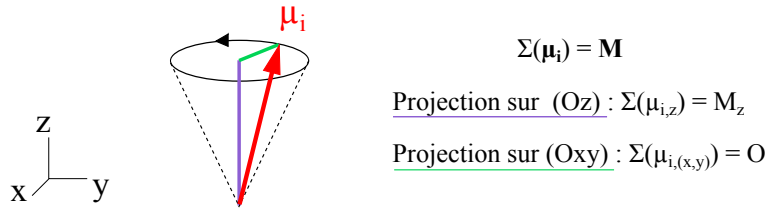


Figure 2.8 – Représentation de la précession d'un spin. Pour la somme des spins, les composantes longitudinales s'additionnent alors que les composantes transversales s'annulent.

de spins orientés de manière parallèle à \mathbf{B}_0 (voir figure 2.7).

Par ailleurs, les spins des protons sont en précession autour d'une position d'équilibre (voir figure 2.8). Ainsi, en sommant les contributions de tous les spins, une composante non nulle selon \mathbf{B}_0 apparaît. Aucune composante transversale n'est visible car les contributions des spins s'annulent. Il en résulte une aimantation induite \mathbf{M} parallèle à \mathbf{B}_0 dans l'échantillon, sur laquelle on va agir lors de la mesure.

Une impulsion radiofréquence (RF) est donnée par l'intermédiaire du champ magnétique tournant \mathbf{B}_1 perpendiculaire au champ statique \mathbf{B}_0 . En apportant de l'énergie au noyau, cette impulsion entraîne le passage d'un certain nombre de protons au niveau supérieur (figure 2.7), et donc une diminution de la composante longitudinale de l'aimantation induite. Cette excitation s'accompagne d'une mise en phase des spins, ce qui provoque l'apparition d'une composante transversale de l'aimantation induite. Dès la fin de cette impulsion, l'aimantation \mathbf{M} revient à sa position d'équilibre par un phénomène de relaxation. Deux types de relaxation peuvent alors être mesurés.

D'une part, la relaxation longitudinale, ou relaxation spin-réseau, de l'échantillon rend

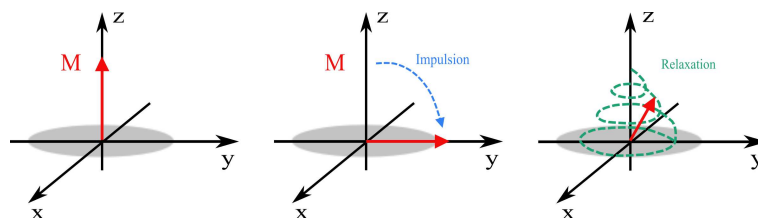


Figure 2.9 – Exemple de relaxation après une impulsion à 90° .

compte de la repousse de l'aimantation parallèlement à \mathbf{B}_0 . Le temps de relaxation mesuré est alors noté \mathbf{T}_1 (voir figure 2.10).

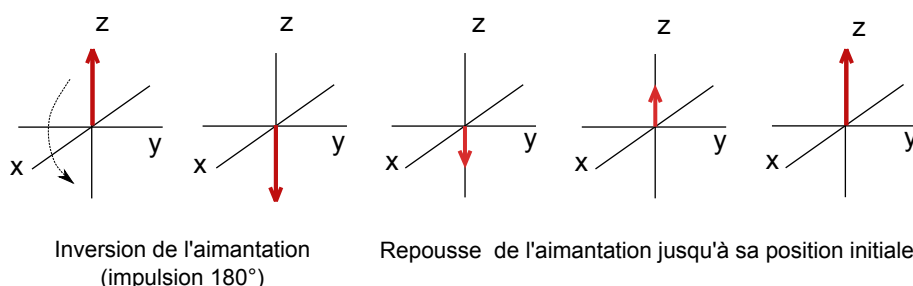


Figure 2.10 – Schématisation de l'évolution de l'aimantation après une inversion de l'aimantation.

D'autre part, la relaxation transversale ou relaxation spin-spin, est due à la précession des spins autour de leur état d'équilibre. Au cours de l'excitation, les composantes transversales des spins s'alignent, créant ainsi une composante transverse à l'aimantation induite \mathbf{M} (voir figure 2.11). Ils reprennent ensuite une orientation aléatoire au cours de la relaxation. Le temps de relaxation transversal \mathbf{T}_2 correspond à l'enregistrement de ce phénomène.

Ces deux temps de relaxation dépendent fortement de l'environnement des protons dans l'échantillon. Pour mesurer \mathbf{T}_1 et \mathbf{T}_2 , l'échantillon est excité et les temps nécessaires pour que respectivement M_z retrouve sa valeur initiale et M_{xy} s'annule sont mesurés. La



Figure 2.11 – Représentation de l'évolution de la composante transverse des spins dans le plan (xOy). A gauche, sans impulsion RF, à droite, juste après l'impulsion RF.

lecture du signal se fait à l'aide d'une bobine réceptrice placée dans le plan (xOy) qui peut être la même que la bobine excitatrice.

En réalité, dans le cas de la mesure du temps de relaxation transversal on ne mesure pas directement T_2 mais un T_2 modifié par les inhomogénéités de champ, noté T_2^* . Pour s'affranchir des inhomogénéités de champ dues à la bobine, une étape supplémentaire sera nécessaire dans la séquence de mesure, comme on le verra plus loin.

Les temps de relaxation obéissent toujours à la relation suivante :

$$T_2^* \leq T_2 \leq T_1 \quad (2.4)$$

2.2.1.2 Mesure de T_1 par Inversion-Récupération

La majorité des résultats de RMN présentés dans cette thèse ont été obtenus à l'aide de la séquence d'inversion-récupération. Cette séquence est donc plus détaillée que les autres.

Séquence de mesure

Au cours de cette séquence, l'aimantation \mathbf{M} est inversée par rapport au plan (xOy) par une impulsion de 180° . Dans ces conditions, l'aimantation reste entièrement selon la direction Oz et n'a aucune composante dans le plan (xOy). Cela la rend indétectable par la bobine réceptrice. Il faut ensuite attendre un temps t_i appelé "temps d'inversion", pour appliquer une impulsion 90° et faire apparaître une composante transversale, indispensable à la détection du signal. Le retour à la position d'équilibre de la composante longitudinal du signal est appelé signal de précession libre ou Free Induction Decay (FID) (voir figure 2.12). La quantité de signal associée au FID permet de remonter à la valeur de la composante longitudinale de \mathbf{M} à un temps d'inversion t_i donné.

Traitement des données

Dans cette séquence, un cycle d'inversion-récupération ne donne qu'une valeur de la repousse du signal, celle qui correspond au t_i appliqué. Il faut donc inverser puis récupérer le signal autant de fois que le nombre de points nécessaires pour retracer la repousse de l'aimantation (voir figure 2.13). Cette repousse de l'aimantation se fait de manière exponentielle selon la relation présentée dans l'équation 2.5.

$$M(t) = M_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \quad (2.5)$$

La courbe représentant la repousse de l'aimantation est ensuite traitée par Inversion de Laplace pour donner une courbe de distribution de temps de relaxation. Dans cette distribution (figure de droite dans la figure 2.13), chaque pic est caractérisé par un T_1

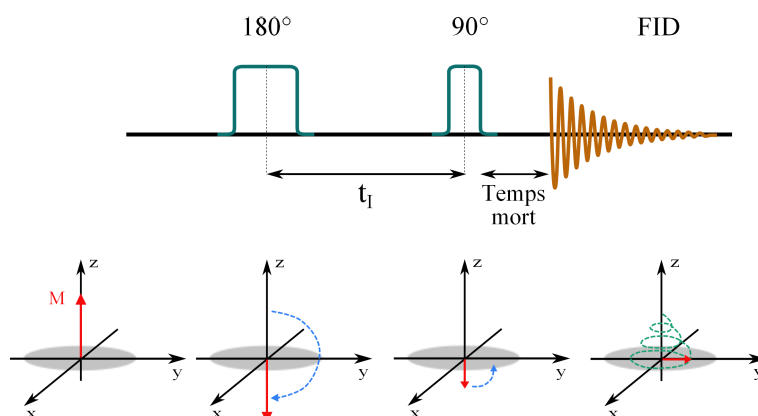


Figure 2.12 – Représentation d'un cycle d'inversion-récupération

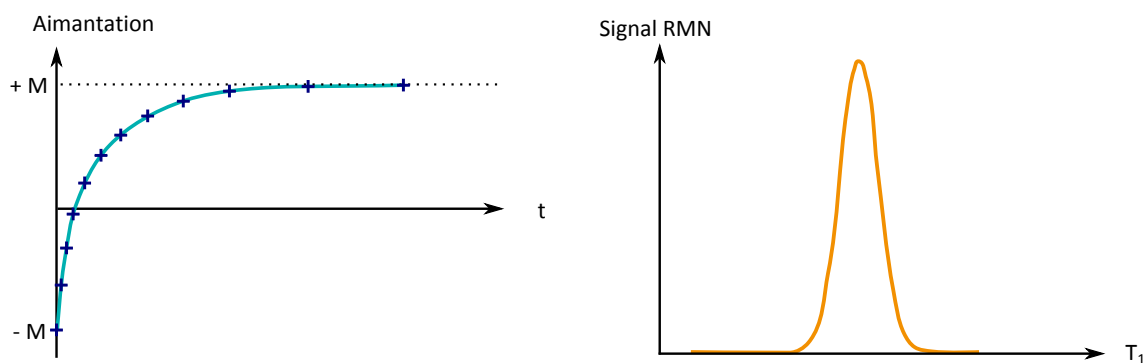


Figure 2.13 – A gauche : Courbe d'une repousse monoexponentielle de l'aimantation selon Oz. Chaque point correspond à la valeur de la composante longitudinale du signal à un temps d'inversion t_i donné. A droite : Exemple de distribution de temps de relaxation pour une repousse monoexponentielle obtenue après inversion de Laplace.

(abscisse du maximum du pic) et une intensité de signal (l'aire du pic).

Dans notre cas, l'inversion de Laplace est calculée par un programme écrit sous Scilab par Stéphane Rodts et inspiré du programme CONTIN de Provencher [70]. Dans le cas de matériaux poreux multiéchelle, la relaxation de l'aimantation peut être le résultat de la contribution de protons ayant des temps de relaxation différents. Pour cette raison, la courbe de repousse de l'aimantation est approximée par une somme de composantes monoexponentielles.

Cette approche présente le grand avantage de détecter tous les pics sans nécessiter de faire d'hypothèse sur le nombre de composantes dans le signal.

Elle présente cependant quelques inconvénients [70] :

- il est difficile d'estimer systématiquement l'erreur des distributions calculées ;
- la largeur des pics dans la distribution dépend du rapport signal sur bruit, elle peut donc très largement varier et ne doit pas être considérée comme une donnée. Comme précisé plus loin, seule l'aire sous le pic donne une information fiable, et la hauteur du pic, qui dépend de sa largeur n'entre pas non plus en compte dans l'interprétation des données ;
- lorsque deux pics sont proche l'un de l'autre, en particulier si l'un est plus petit que l'autre, il peut apparaître légèrement décalé de sa position réelle et voir son intensité sous-estimée ;
- si deux pics sont proches et que le rapport signal sur bruit est trop faible, ils ne seront pas séparés ;
- la distribution de temps de relaxation calculée de cette manière fait toujours apparaître des pics, même si les données d'origine indiquent plutôt un plateau. De nouvelles méthodes ont été mises en place pour résoudre ce dernier problème, mais dans notre cas, l'approche CONTIN reste suffisante.

Il faudra tenir compte de ces remarques lors de l'interprétation des données.

Interprétation du T_1 en milieu poreux

En RMN des milieux poreux, une théorie a été proposée par Brownstein et Tarr [71] qui relie le T_1 et le T_2 à la taille des pores dans l'échantillon. Selon cette "Fast Exchange Theory", l'eau située dans un pore peut se diviser en deux catégories (figure 2.14) : l'eau de surface, contenue dans une fine couche d'épaisseur ϵ près de la surface solide, et l'eau qui remplit le reste du pore (eau "bulk"). La première relaxe rapidement alors que la seconde relaxe plus lentement. Lorsque les pores sont suffisamment petits, on suppose que les deux types de protons s'échangent suffisamment rapidement entre eux à l'échelle d'une mesure de sorte que tous les protons subissent l'influence de la surface. Le temps de relaxation T_1 mesuré est alors la somme des deux contributions :

$$\frac{V}{T_1} = \frac{V}{T_1^{surf}} + \frac{V}{T_1^{bulk}} = \rho \cdot S + \frac{V}{T_1^{bulk}} \quad (2.6)$$

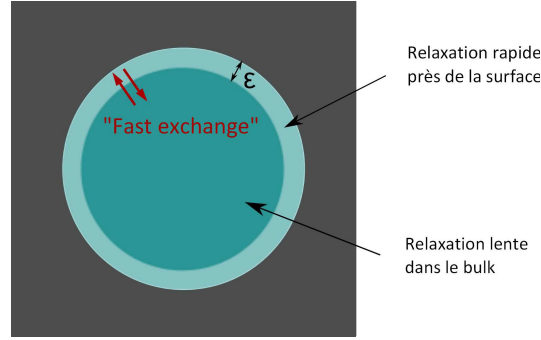


Figure 2.14 – Schématisation d'un pore et représentation des deux types de protons selon la Fast Exchange Theory.

où T_1^{surf} est le temps de relaxation de l'eau proche de la surface, T_1^{bulk} est le temps de relaxation de l'eau dans le bulk, ρ est la relaxivité de surface, S est la surface solide en contact avec l'eau et V le volume d'eau liquide dans l'échantillon.

Or, T_1^{bulk} est très grand devant T_1^{surf} . On peut donc négliger le dernier terme. On obtient donc la relation suivante entre le T_1 , le volume d'eau liquide et la surface solide en contact avec l'eau :

$$\frac{1}{T_1} = \rho \cdot \frac{S}{V} \quad (2.7)$$

où ρ est une relaxivité de surface, S la surface de contact entre le l'eau liquide et la surface solide de l'échantillon et V le volume d'eau liquide dans l'échantillon.

Pour interpréter cette expression, on peut se placer dans l'hypothèse où les pores du matériau sont sphériques. Dans ce cas, le rapport volume sur surface peut être considéré comme proportionnel à un diamètre de pore. T_1 peut donc être assimilé à un diamètre moyen de pore dans l'échantillon. Cette taille de pore est "moyenne" car elle concerne des protons qui sont mobiles dans le milieu. Ils peuvent donc passer facilement et rapidement d'un pore à l'autre. En revanche, les protons "éloignés géographiquement" ne sont pas concernés : ils sont dans deux milieux trop éloignés pour être mobiles de l'un à l'autre. Par exemple dans le cas du béton de chanvre, il a été montré que la distribution de temps de relaxation présente deux pics distincts, un pour la pâte de ciment et un pour le chanvre car les protons ne s'échangent pas de l'un à l'autre [8].

Par ailleurs, l'intensité du signal reçu par la bobine receptrice est directement proportionnelle à la quantité de protons dans l'échantillon. Pour chaque taille de pore, il est donc possible de connaître la quantité d'eau présente à l'intérieur du pore en mesurant l'aire sous chaque pic de la distribution.

Choix des paramètres de mesure

Les paramètres de mesures sont choisis en fonction du graphique de repousse présenté précédemment. On peut définir une grille des temps d'inversion t_i à appliquer, qui est la zone explorée pour trouver le T_1 du matériau. Cette zone doit être suffisamment large pour permettre de suivre la repousse dans son intégralité. Les points sont répartis de manière logarithmique. En général, on choisit $t_{i,min} = \frac{T_{1,min}}{10}$ et $t_{i,max} = 5 \cdot T_{1,max}$.

La repousse de l'aimantation ne peut pas être mesurée en continu, il faut donc définir un nombre de points minimal pour retracer la courbe. Pour une courbe monoexponentielle, 6 points par décade de t_i sont suffisants. En revanche, si plusieurs contributions s'ajoutent, la courbe de repousse est alors plus complexe et on choisit en général de travailler avec 10 points par décade de t_i .

Entre chaque cycle d'inversion-récupération, il faut attendre que le signal ait complètement repoussé avant de basculer à nouveau l'aimantation. Le temps de répétition T_R , temps entre deux répétitions du cycle d'inversion-récupération doit alors être défini. A $T_R = 5 \cdot T_{1,max}$, on considère que l'aimantation a repoussé, même si en réalité, elle n'a récupéré que 99% de son signal initial.

On peut ensuite définir le nombre de scans de la mesure ou nombre d'accumulations, qui est le nombre de répétitions de la mesure. Le résultat de la mesure est la moyenne de tous les scans, et l'augmentation du nombre d'accumulations permet une augmentation du signal sur bruit. Pour nos expériences, nous augmenterons le nombre de scans autant que le temps de mesure nous le permettra.

Temps de mesure et première mesure

Le temps de mesure se calcule de la manière suivante :

$$T_M = N_s \cdot N_p \cdot T_R \quad (2.8)$$

La mesure de T_1 peut être longue car il faut attendre que l'aimantation relaxe entre chaque cycle d'inversion-récupération. Dans le cas où l'échantillon contient de l'eau dans de très gros pores, le T_1 peut aller jusqu'à 2,5 secondes, soit un temps entre deux répétitions minimal de 12,5 secondes.

Sachant qu'il faut répéter le cycle d'inversion-récupération un nombre de fois égal au nombre de points nécessaires au tracé de la courbe de repousse de l'aimantation, on peut, dans ces cas-là obtenir des temps de mesure supérieurs à 30 minutes, ce qui peut être très long vis-à-vis de l'évolution de l'échantillon. Dans ce cas, la première mesure, à t_i le plus faible est faite 30 minutes avant la mesure au t_I le plus élevé. Cela peut paraître problématique à première vue, puisque l'échantillon peut évoluer largement au cours de la mesure. Mais en réalité, les t_I sont toujours mesurés dans le même ordre (du plus petit

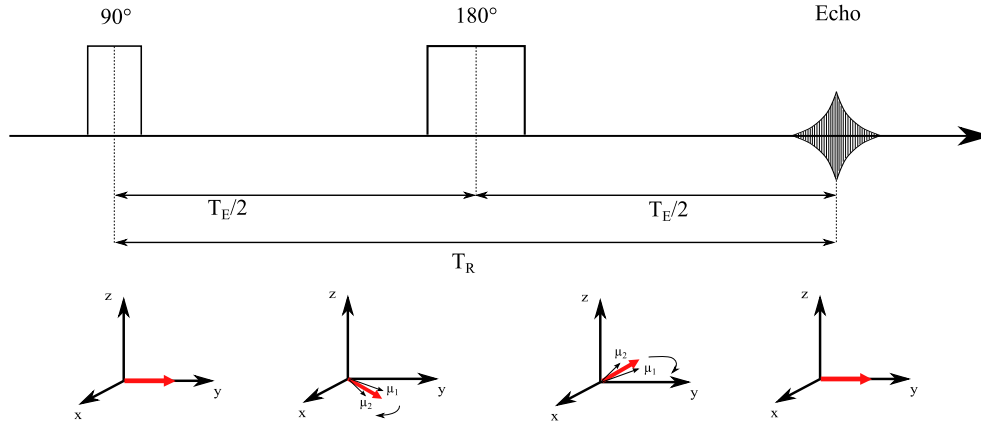


Figure 2.15 – Illustration de la séquence écho de spin

au plus grand), donc entre deux mesures successives, chaque t_i est mesuré avec le même décalage temporel. Même si, au cours d'une même mesure, les t_i faibles et les t_i élevés n'ont pas été mesurés en même temps, cela n'est pas problématique lors des comparaisons de mesures successives d'un suivi.

Pour éviter toute confusion sur la valeur de la première mesure utilisée pour représenter les résultats, c'est la valeur du temps de mise en place de l'échantillon dans l'appareil qui est utilisée. Il s'agit du temps entre le début de la préparation et le début de la première mesure. La valeur de la deuxième mesure sera le temps de mise en place auquel est ajouté le temps d'une mesure.

2.2.1.3 Mesure de T_2

Echo de Spin

Comme nous l'avons vu, le Free Induction Decay observé est à la fois dû aux inhomogénéités liées à la relaxation des protons et aux inhomogénéités propres du champ \mathbf{B}_0 . Une impulsion de 90° seule ne permettrait de mesurer que le temps de relaxation T_2^* . Pour s'affranchir des inhomogénéités de champ qui déphasent les spins, on applique une seconde impulsion de 180° après un temps $T_{E/2}$ afin d'inverser les déphasages. Les spins se remettent en phase progressivement jusqu'à ce que \mathbf{M} atteigne sa valeur maximale à T_E . On peut alors mesurer l'écho (figure 2.15).

Mesure de T_2 par la séquence CPMG

Développée par Carr et Purcell, puis améliorée par Meiboom et Gill, cette séquence consiste à appliquer une bascule de 90° puis une série d'impulsions 180° afin de refocaliser le signal pendant tout le temps que l'aimantation transversale existe (figure 2.16). On

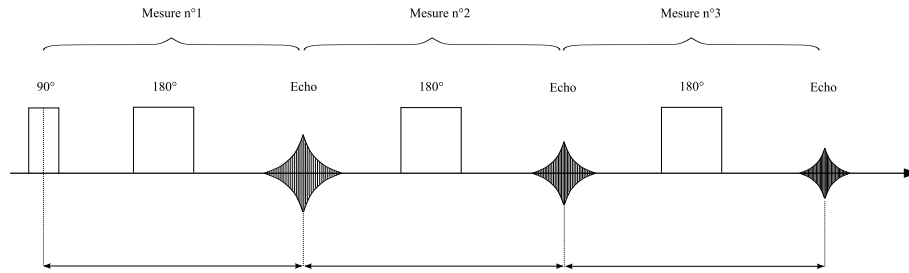


Figure 2.16 – Illustration de la séquence CPMG.

peut ainsi échantillonner la décroissance de la composante transversale de l'aimantation, et donc mesurer le T_2 .

L'avantage de cette séquence par rapport à la séquence d'Inversion Récupération utilisée pour la mesure de T_1 est que toutes les mesures sont faites à la suite, sans nécessité d'attendre la fin de la repousse pour chaque point. De cette manière, la mesure du T_2 se fait plus rapidement qu'une mesure de T_1 . En revanche, dans cette séquence, l'intervalle τ entre deux mesures reste constant. Donc contrairement à une mesure de T_1 pour laquelle on peut répartir les points de manière logarithmique, les points sont ici répartis de manière linéaire. Cela implique un faible nombre de points à des temps courts lorsque le signal est maximal, et un plus grand nombre de points lorsque le signal est faible ce qui conduit à un rapport signal sur bruit plus faible.

Une solution pour améliorer le rapport signal sur bruit est alors de faire des mesures à τ variable. Pour cela, la valeur de τ est incrémentée à chaque mesure de telle sorte que $\tau_{n+1} = \tau_n \cdot a$, où a est calculé pour répartir les valeurs de τ sur la gamme que l'on souhaite explorer.

2.2.1.4 Imagerie par Résonance Magnétique

L'Imagerie par Résonance Magnétique s'appuie sur les principes de la RMN mais nécessite l'application de différents gradients de champ magnétique afin d'obtenir des profils ou des images.

Pour réaliser des profils, on applique un gradient de fréquence. Ce gradient modifie légèrement les fréquences selon l'axe z afin de définir des tranches dont les protons entrent en résonance à une fréquence bien précise. Cela permet de les différencier, et de tracer des profils de T_1 , T_2 et densité protonique. On applique ce gradient au moment de la lecture, il est donc également appelé gradient de lecture.

Pour faire des images, il faut dans un premier temps appliquer un gradient de sélection de tranche G_{ss} . Ce gradient est un gradient de fréquence selon l'axe z , qui permet

de définir des tranches dans la hauteur de l'échantillon. La tranche définie précédemment est ensuite codée selon les axes x et y . Pour cela, on applique dans une direction un gradient de codage de phase. Ce gradient consiste à appliquer un gradient de fréquence pour déphaser les spins. Lorsque l'on arrête de l'appliquer, le déphasage reste et le codage est fait. Pour coder l'autre direction, on applique un gradient de lecture. Cette opération doit être répétée autant de fois que nécessaire pour coder l'espace k associé à l'échantillon. Cet espace k est un plan de Fourier dans lequel est stocké le signal enregistré lors de la mesure.

Multiple Slice Multiple Echo (MSME)

L'IRM permet de sélectionner des tranches du matériau étudié en appliquant un gradient de sélection de tranche. Pour une mesure dans une tranche, il est possible d'additionner les mesures de plusieurs échos sur le même principe que la séquence CPMG afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Cependant, si, comme dans notre exemple (figure 2.17), deux échos sont suffisants pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, il faut attendre la fin de la relaxation longitudinale pour démarrer la mesure suivante. Pour optimiser ce temps "perdu" entre la fin de la série d'échos et la fin de la relaxation longitudinale, il est possible d'exciter une autre tranche de la même manière que la première. Selon le T_1 du système et le temps nécessaire pour réaliser une série de plusieurs échos, il est possible d'exciter plusieurs tranches en parallèle, trois dans notre exemple figure 2.17.

Single Point Imaging (SPI)

La séquence SPI, développée par Emid et Creyghton [72], repose sur un codage de phase uniquement. L'espace k est codé point par point en appliquant un gradient dans chaque direction de l'espace et en faisant basculer l'aimantation d'un angle α faible (figure 2.18). L'angle α étant faible, l'impulsion RF qui le produit est courte, le temps de répétition entre deux pulsations RF est donc très inférieur à T_1 . Si les temps de relaxation dans l'échantillon sont courts, la séquence peut être rapide.

Le gradient est appliqué avant l'impulsion, ce qui permet d'enregistrer des temps de relaxation courts, de l'ordre d'une dizaine de μs . Pour cette raison, cette séquence est adaptée dans le cas des matériaux cimentaires [73].

Zero Echo Time (ZTE)

La séquence Zero Echo Time permet de réaliser des images sphériques en trois dimensions en utilisant un codage en fréquence. De même que la séquence SPI, elle est particulièrement bien adaptée à des échantillons dont le T_2^* est court car l'acquisition du signal commence immédiatement après l'excitation, moyennant le temps Δ dont l'appareil a besoin pour passer du mode émetteur en mode récepteur. On obtient un temps d'écho nul en mettant en place le gradient de projection avant l'excitation RF, qui bascule l'aimantation d'un angle α faible. Le codage spatial commence immédiatement, mais l'acqui-

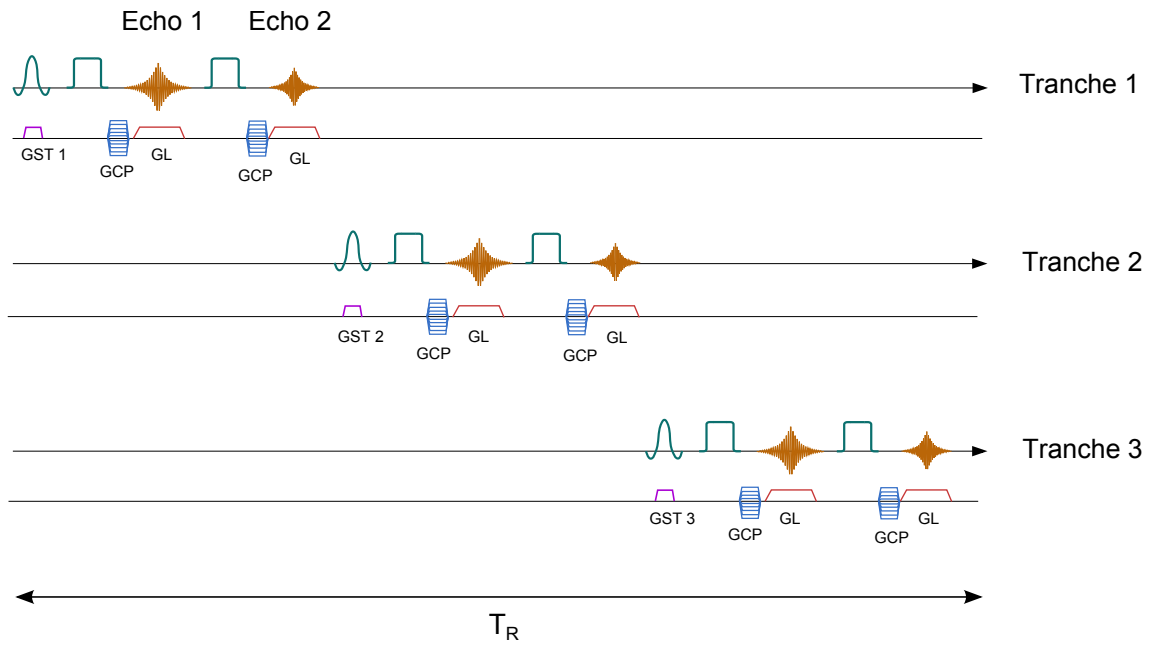


Figure 2.17 – Exemple d’une séquence MSME pour 3 tranches et deux échos. GST = Gradient de sélection de tranche, GCP = Gradient de codage de phase et GL = Gradient de lecture.

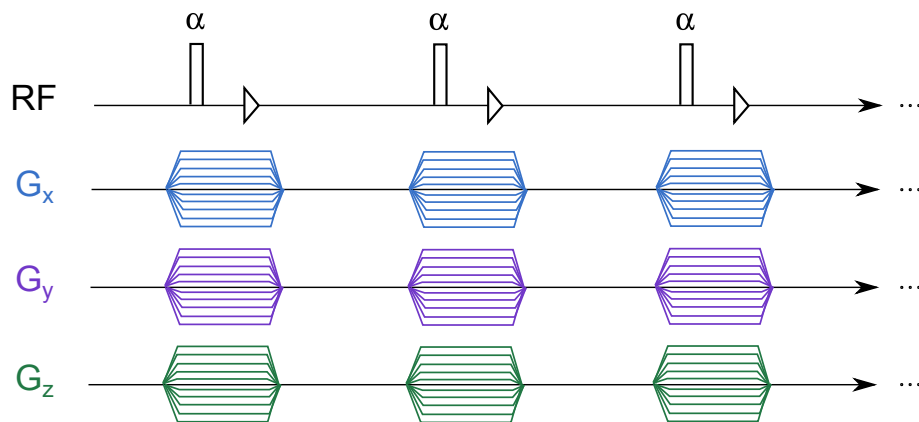


Figure 2.18 – Illustration de la séquence SPI

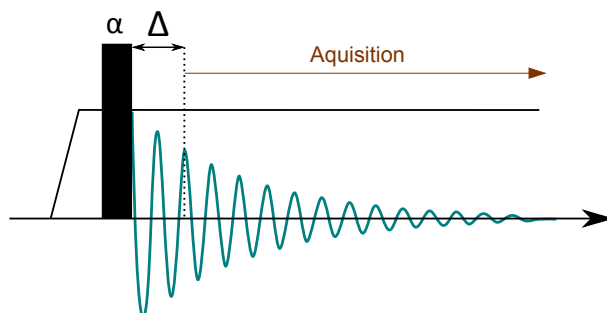


Figure 2.19 – Illustration de la séquence ZTE

sition ne se fait qu'après le temps Δ ce qui implique une perte des données correspondant au centre de l'espace k . Ces données doivent ensuite être reconstruites algébriquement [74].

Pour nos mesures, nous avons utilisé la séquence fournie par Bruker dans le logiciel Paravision 6.

2.2.1.5 Appareils

La majorité des expériences présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec deux appareils du laboratoire.

Nous avons utilisé un "spectromètre de table", un Minispec MQ20 ND-Series de Bruker, opérant à 0,5 T, soit une fréquence de résonance du proton de 20 MHz (figure 2.20). Les échantillons sont placés dans un tube de 18mm dont le fond est rempli sur 1 cm de hauteur au maximum. Des tests rapides sur l'appareil ont montré que la mesure est quantitative si l'échantillon ne dépasse pas les 12 mm du fond du tube.

Toutes les mesures de T_1 et de T_2 ont été réalisées sur le Minispec.

Nous avons également utilisé un spectromètre imageur bas champ DBX 24/80 de Bruker (voir figure 2.21) opérant à 0,5 T avec une fréquence de 20 MHz pour le proton et une puissance de gradient de 50 mT/m. La bobine utilisée est une birdcage de 20cm de diamètre intérieur. Le porte échantillon permet d'accueillir des échantillons d'une dizaine de centimètres de diamètre et allant jusqu'à une vingtaine de centimètre de haut. Cet imageur permet de réaliser des profils de T_1 , T_2 et densité protonique. Les résultats de profils ou d'imagerie (hors imbibition du chanvre) présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec cet imageur.

Par ailleurs, des expériences de micro-imagerie ont été réalisées au CEMHTI à Orléans, sur un appareil à très haut champ (18 T, soit une fréquence de 750 MHz pour le proton) sur des échantillons de 5mm de diamètre. La puissance des gradients étant plus élevés sur cet appareil (1 T/m), ces expériences ont permis d'obtenir une meilleure définition sur

Tube contenant l'échantillon



Figure 2.20 – Minispec + tube contenant l'échantillon



Figure 2.21 – Imageur par Résonance Magnétique du laboratoire

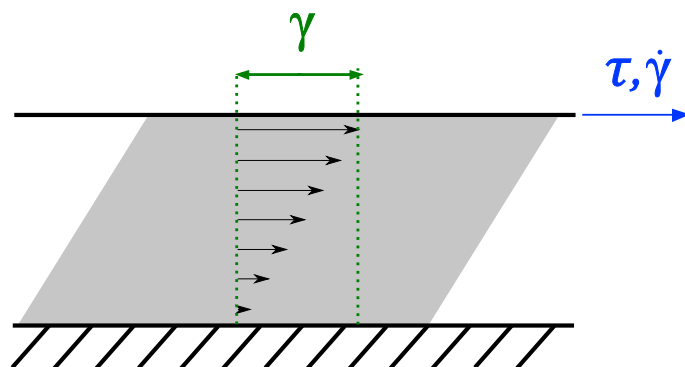


Figure 2.22 – Cisaillement simple d'un fluide entre deux plans parallèles.

de très petits échantillons en comparaison avec l'IRM du laboratoire. Ces essais ont été réalisés dans le cadre du réseau TGIR-RMN-THC financé par le CNRS.

2.2.2 Rhéométrie

2.2.2.1 Principe

La rhéométrie a pour but de mesurer la déformation et l'écoulement d'un fluide sous l'effet d'une contrainte qui lui est appliquée. En général, ces mesures ont lieu sur un rhéomètre rotatif pour lequel la géométrie la plus simple est constituée de deux plans parallèles. Par l'intermédiaire du rhéomètre, on applique une contrainte τ qui peut permettre la mise en écoulement du fluide. Au cours de cet écoulement, tout se passe comme si les couches de liquide glissaient les unes par rapport aux autres (figure 2.22). On définit la **déformation** γ , qui est le rapport du déplacement de deux couches fluides et de la distance qui les sépare, sa dérivée $\dot{\gamma}$ le **gradient de vitesse** et la **contrainte** tangentielle τ qui est la force de cisaillement appliquée par unité de surface.

La rhéométrie est utile pour obtenir des informations sur les propriétés mécaniques de nos pâtes de liant. En effet, une pâte de liant est un fluide à seuil, c'est-à-dire un fluide qui a un comportement de solide lorsqu'il est au repos, mais qui peut se mettre en écoulement dès qu'une contrainte suffisamment élevée lui est appliquée [66]. La contrainte nécessaire pour mettre le fluide en écoulement est alors appelée **contrainte seuil**. La grande majorité des pâtes utilisées dans la construction sont des fluides à seuil. Par exemple, un enduit peut être étalé si on lui applique une contrainte suffisante avec un outil. Par contre, dès que la contrainte cesse, le matériau garde la forme qui lui a été donnée de la même manière qu'un solide (figure 2.23).

Par ailleurs, ces matériaux peuvent également être **thixotropes**, ce qui signifie que leurs propriétés évoluent selon leur histoire d'écoulement. Par exemple, un matériau thixo-



Figure 2.23 – Exemples d'application d'enduits sur un mur [75]

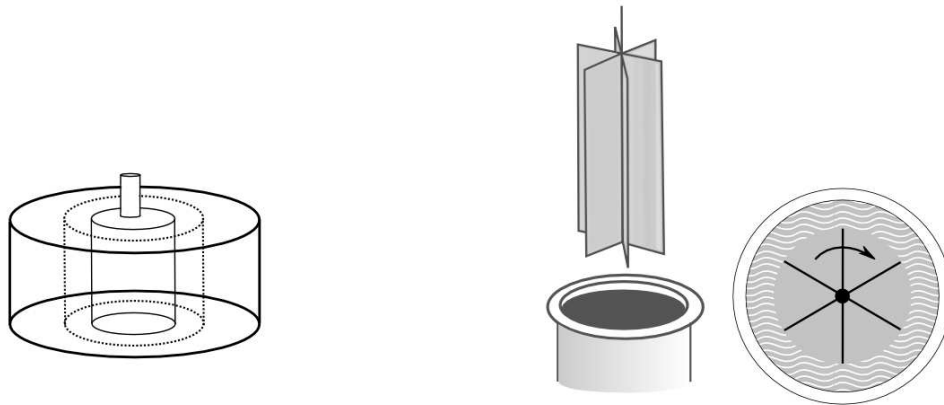


Figure 2.24 – A gauche : géométrie Couette. A droite : géométrie Vane

trope aura certaines propriétés si on fait une mesure après l'avoir laissé au repos, mais si on le mélange fortement avant la mesure, ses propriétés seront différentes. Le terme "thixotropie" suppose la réversibilité de ces phénomènes, c'est-à-dire que l'on peut faire revenir le matériau dans son état initial après une histoire d'écoulement appropriée, qui peut inclure cisaillement ou temps de repos.

2.2.2.2 Instruments et choix de la géométrie

Le rhéomètre utilisé pour cette étude est un rhéomètre C-VOR de Bohlin® à contrainte imposée, avec une géométrie Vane à 6 pales (voir figure 2.24). Dans ces conditions, la pâte située entre les pales du Vane n'est soumise à aucun cisaillement, et reste solide. En première approximation, il s'agit donc d'un équivalent de la géométrie Couette, dont le cylindre interne est composé de l'échantillon à l'état solide (voir figure 2.24).

Or, pour une géométrie de Couette, on peut mesurer la contrainte (τ) en chaque point du matériau et le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) à partir de données mesurables par le rhéomètre. Dans l'hypothèse où l'entrefer est mince ($R_2 - R_1$ très petit devant R_1 , R_1 et R_2

étant définis plus bas), on a [66] :

$$\tau(r) = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot h \cdot r^2} \quad (2.9)$$

$$\dot{\gamma} \approx \Gamma \cdot \frac{R_1}{R_2 - R_1} \quad (2.10)$$

où M est le couple, h la hauteur de la géométrie, Γ la vitesse angulaire, R_1 la distance du centre de la géométrie à la paroi du cylindre intérieur, et R_2 la distance du centre de la géométrie à la paroi du cylindre extérieur (voir figure 2.24).

La géométrie Vane a été choisie pour plusieurs raisons. Lors de l'essai, les particules non colloïdales contenues dans la pâte de liant peuvent sédimenter suite aux déformations subies. En effet, lorsque le fluide se met en écoulement, les grains, qui sont alors dans un liquide, peuvent se déplacer sous l'action de la gravité. Il en résulte un léger gradient de concentration et une fine pellicule d'eau en surface de l'échantillon qui rendrait toute mesure en plan-plan ou cône-plan impossible. Par ailleurs, la géométrie Vane perturbe très peu le matériau lorsqu'elle est enfoncée, ce qui est important pour un matériau thixotrope. De plus, elle permet d'éviter tout glissement au niveau de la paroi du cylindre intérieur, puisque ce cylindre est constitué du matériau à mesurer [76], [77], [78].

Le diamètre de la géométrie est de 25 mm. La cuve mesure 37 mm de diamètre et 60 mm de profondeur. Ces dimensions impliquent un gap de 6 mm ce qui est très grand devant la taille des particules les plus grandes de l'échantillon de pâte. L'hypothèse de continuité est donc vérifiée. Le cylindre extérieur est recouvert de papier de verre pour éviter tout glissement à la paroi.

2.2.2.3 Protocoles de mesure

Pour ces pâtes de liants, plusieurs types de mesures ont été réalisés :

- des courbes d'écoulement, qui permettent de comprendre le comportement global du matériau,
- des courbes de fluage à différents taux de cisaillement, pour comprendre le comportement du matériau à faibles déformations et mesurer son module élastique en régime solide,
- des mesures en oscillation à fréquence et amplitude de déformation constantes, afin de suivre l'évolution du module élastique de la pâte pendant sa prise ou son vieillissement au cours du temps.

Ces protocoles seront décrits plus en détail dans le chapitre 3 car ils sont en lien direct avec les propriétés rhéologiques mesurées du matériau.

2.2.3 Calorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme est une technique très classique pour le suivi de l'hydratation des ciments [25]. Elle consiste à placer l'échantillon dans une enceinte isotherme et à le maintenir à température constante. Ceci nécessite d'apporter ou de retirer de l'énergie au système. De cette manière, on connaît indirectement la quantité d'énergie produite par le système. Dans le cas du ciment, l'hydratation est fortement exothermique et peut donc être détectée par calorimétrie isotherme. Connaissant la masse de ciment introduite dans l'appareil, on peut calculer un flux thermique reçu par le calorimètre, et le représenter en fonction du temps.

L'appareil utilisé pour les mesures est un calorimètre isotherme TAM Air de Thermometrics® de l'équipe Physico-Chimie des Matériaux Cimentaires et Colloïdaux du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne à Dijon.

Les flux thermiques émis par l'échantillon dépendent directement de la masse de réactant introduite dans l'ampoule. De ce fait, il est nécessaire de rapporter les flux thermiques à une masse de produit introduit. Pour nos expériences, nous avons analysé en calorimétrie des pâtes de ciment seul, de chaux seule, de ciment et chaux, et des mélanges de ciment et chanvre. *A priori*, pour ce dernier, le chanvre n'est pas à l'origine d'un dégagement de chaleur dans l'échantillon. Le flux thermique est donc rapporté à la masse de ciment dans l'échantillon. Pour les mélanges contenant uniquement de la chaux ou uniquement du chanvre, les flux thermiques sont rapportés à la masse de chaux et la masse de ciment introduites respectivement. En revanche, la référence est plus difficile à définir dans le cas de mélanges ciment et chaux. Nous avons comparé le flux thermique issu de la mesure d'une pâte de chaux avec la mesure de suivi de prise d'une pâte de ciment (voir figure 2.25).

Sur cette figure, il est à noter que dans le cas du ciment comme de la chaux, un premier pic apparaît avant une heure. Mais passé ce délai, la chaux n'émet plus de chaleur, contrairement au ciment. Comme nous le verrons plus tard, nous nous intéressons surtout aux réactions qui interviennent après une heure. Pour cette raison, nous avons choisi de considérer que la chaux n'émettra aucun flux thermique après une heure. De fait, lors de la mesure, nous mesurons uniquement la chaleur émise par l'hydratation du ciment. Le flux thermique des mélanges ciment et chaux est donc rapporté à la quantité de ciment dans le mélange.

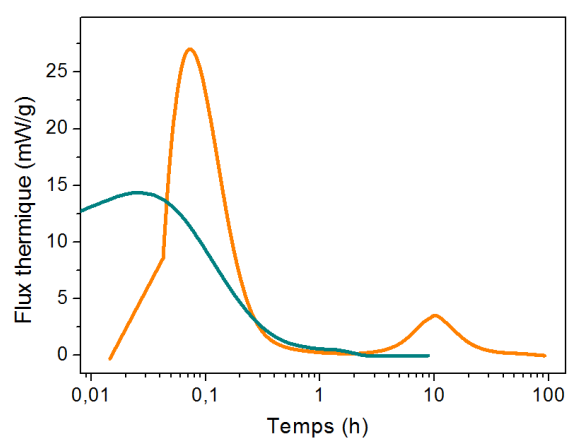


Figure 2.25 – Comparaison des flux thermiques issus d’une pâte de chaux (en bleu) et d’une pâte de ciment (en orange). Chaque flux thermique est rapporté à la masse de solide dans la pâte.

Chapitre 3

Structure des pâtes ciment-chaux

Contents

3.1	Etude de la prise du ciment	79
3.1.1	Suivi de prise par RMN	79
3.1.1.1	Résultat d'un suivi de prise	80
3.1.1.2	Evolution du T_1	81
3.1.1.3	Consommation d'eau	82
3.1.1.4	Variabilité des mesures	83
3.1.1.5	Effet de la concentration	83
3.1.2	Suivi de prise par rhéométrie	84
3.1.2.1	Courbe d'écoulement	84
3.1.2.2	Mesure de fluage	87
3.1.2.3	Evolution des deux structures avec le temps de repos	89
3.1.2.4	Thixotropie de la pâte de ciment	90
3.1.2.5	Evolution de la structure dans le temps par mesure du module élastique	91
3.1.3	Comparaison des mesures de RMN et de rhéométrie	93
3.2	Evolution de la structure d'une pâte de chaux	95
3.2.1	Suivi du vieillissement par RMN	96
3.2.2	Suivi du vieillissement par rhéométrie	97
3.2.2.1	Courbes d'écoulement	97
3.2.2.2	Courbes de fluage	98
3.2.2.3	Thixotropie	100
3.2.2.4	Suivi du module élastique	101
3.2.3	Comparaison des mesures de RMN et de rhéométrie	102
3.2.4	Effet de la concentration solide	104
3.2.5	Effet de la surface spécifique	105
3.3	Structure d'une pâte de ciment et chaux au cours de la prise	106

Chapitre 3 - Structure des pâtes ciment-chaux

3.3.1	Mesure préliminaire	106
3.3.2	Comparaison avec le ciment	107
3.3.3	Influence de la concentration en chaux	110
3.3.4	Influence de la surface spécifique de la chaux	111
3.4	Effet de la présence de chanvre sur la prise	112
3.4.1	Effet des extractibles sur la prise	112
3.4.1.1	Concentrations des solutions d'extractibles	112
3.4.1.2	Effet des extractibles sur la réactivité de la pâte de ciment	113
3.4.1.3	Effet des extractibles sur la structure poreuse de la pâte de ciment	114
3.4.2	Effet de la présence de chanvre dans la pâte de ciment	115
3.4.2.1	Comparaison fritté et chanvre	116
3.4.2.2	Effet de la quantité d'eau	116
3.4.2.3	Effet de la quantité de chanvre	118
3.4.3	Effet de la présence de chaux	119
3.5	Conclusion	120

La prise des matériaux cimentaires est un enchaînement de phénomènes complexes aujourd'hui assez bien compris. Cependant, l'ajout de divers additifs complexifie cette étude. Pour comprendre comment notre liant se comporte pendant la prise, nous nous intéressons à la prise de mélanges ciment-chaux. Comme la chaux est un liant aérien, c'est-à-dire qu'elle durcit en se carbonatant à l'air, la prise à court terme de ces mélanges est gouvernée par la prise hydraulique du ciment en présence de chaux.

Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur la prise du ciment, par des mesures de porosité et de module élastique, afin d'identifier les différentes étapes de son hydratation. Nous étudierons de la même manière le vieillissement d'une pâte de chaux. Nous regarderons ensuite quel est l'effet de la présence de la chaux sur les évolutions structurales et mécaniques de la pâte de ciment. Enfin, nous regarderons dans une dernière partie quels sont les effets des molécules organiques extraites du chanvre sur la prise de ces matériaux.

Toutes les mesures de RMN présentées dans ce chapitre sont des mesures de T_1 réalisées sur le Minispec à l'aide de la séquence d'inversion récupération.

3.1 Etude de la prise du ciment

La cinétique de la prise d'un matériau cimentaire est facilement mesurable, par le test de l'aiguille Vicat ou par calorimétrie notamment. Cependant, peu de données existent sur l'évolution de la structure poreuse et des propriétés mécaniques fines.

Dans cette partie, l'objectif est de coupler la RMN à la rhéométrie afin de mettre en regard des données d'évolution de structure et de propriétés mécaniques complémentaires. De cette manière, nous pourrions identifier et mieux comprendre les différentes étapes de la prise. Il existe encore des débats sur l'origine de la période dormante ou du ralentissement de l'hydratation. Le but de cette étude n'est pas de répondre à ces questions, mais de comprendre les modifications induites par la présence de chaux sur ces étapes de la prise.

3.1.1 Suivi de prise par RMN

Comme nous l'avons vu plus tôt (partie 2.2.1), la RMN permet de mesurer un temps caractéristique T_1 , qui est un temps de relaxation dépendant notamment de la taille des pores. En mesurant des distributions de temps de relaxation, nous pourrions suivre l'évolution de la taille de pore ainsi que la quantité d'eau liquide dans un échantillon. Dans cette partie, nous réalisons cette mesure pour une pâte de ciment, c'est-à-dire un mélange ciment-eau.

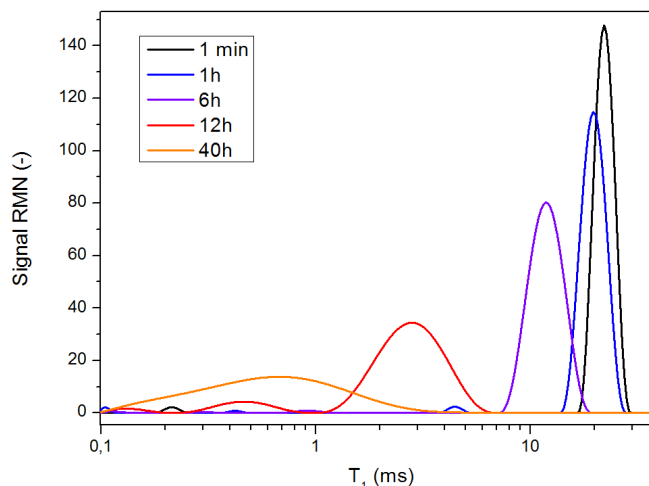


Figure 3.1 – Distribution de temps de relaxation d'une pâte de ciment à différents moments de la prise

3.1.1.1 Résultat d'un suivi de prise

La pâte de ciment présentée ici a un rapport eau sur ciment (E/C) de 0,4.

La prise est suivie par des mesures de T_1 dont les distributions de temps de relaxation sont représentées figure 3.1. La distribution de temps de relaxation des protons de la pâte de ciment à un temps donné présente un pic, ce qui signifie qu'il y a une taille de pore moyenne dans l'échantillon. Cette distribution de temps de relaxation évolue au cours de la prise. En particulier, le maximum du pic se décale progressivement vers les T_1 les plus faibles. Cependant, il existe toujours un pic principal unique, ce qui signifie une taille de pore principale qui évolue dans l'échantillon tout au long de la prise. Il est à noter que le pic s'élargit significativement au cours du temps. Il s'agit d'un effet du traitement du signal (voir partie 2.2.1). Nous nous intéressons ici seulement à l'aire sous la courbe et au T_1 correspondant au maximum du pic.

Figure 3.2, nous représentons l'évolution du T_1 correspondant au maximum du pic ainsi que l'intensité du signal (égale à l'aire sous le pic) au cours de la prise. Le T_1 diminue fortement au cours de la mesure et trois étapes se succèdent au cours des 40 premières heures de l'hydratation. Pendant quelques minutes, le T_1 diminue légèrement, puis il reste constant jusqu'à 2 heures après le mélange. Finalement, il diminue très fortement jusqu'à 10 heures pour atteindre une valeur dix fois inférieure à sa valeur initiale. Le petit épaulement autour de 20 heures est probablement dû à la transformation de l'ettringite en monosulfoaluminate (voir partie 1.2.1). Si l'on s'intéresse à l'évolution de la quantité d'eau dans l'échantillon, on remarque que cette quantité d'eau diminue lentement avant 10 heures, et plus rapidement ensuite. Cela correspond à la disparition d'une partie de

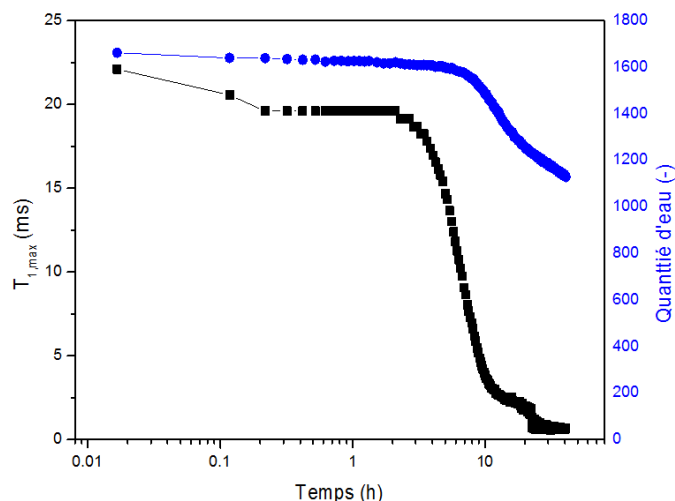


Figure 3.2 – Evolution du T_1 et de l'intensité du signal au cours de la prise d'une pâte de ciment

l'eau liquide, consommée pour former des hydrates au cours de l'hydratation du ciment.

3.1.1.2 Evolution du T_1

L'évolution du T_1 est caractéristique des différentes étapes connues de la prise du ciment. Pendant les premières minutes, on observe une légère diminution du T_1 . Celle-ci peut avoir plusieurs origines :

- le temps de relaxation peut être modifié par la dissolution d'ions en solution. En effet, les protons d'une solution interstitielle de ciment ont un temps de relaxation légèrement plus faible que l'eau pure (il a été mesuré à 2400 ms au lieu de 2530 ms pour l'eau pure). Cependant, il n'est pas certain que cette faible diminution suffise à expliquer la diminution initiale de T_1 dans la pâte de ciment ;
- la surface des grains de ciment anhydres évolue dans les premières minutes du fait de la précipitation d'hydrates qui modifient la relaxivité de surface.

Ensuite, aucune évolution structurelle n'est perceptible, pendant la période dormante.

Finalement, la diminution brusque du T_1 correspond à la précipitation des hydrates dans les pores de la pâte de ciment au moment de l'accélération de la réaction d'hydratation. Pour mieux comprendre cette dernière étape, il est nécessaire de revenir à une définition plus précise du T_1 et donc à l'équation 2.7. Le T_1 est assimilable à une taille de pores moyenne dans l'échantillon, mais plus précisément, il représente un rapport V/S où V est le volume d'eau liquide en contact avec la surface S solide dans l'échantillon. On peut voir qu'au cours des 10 premières heures de la prise, la quantité d'eau ne diminue que très peu, alors que le T_1 diminue fortement. Cela signifie que le volume d'eau V de

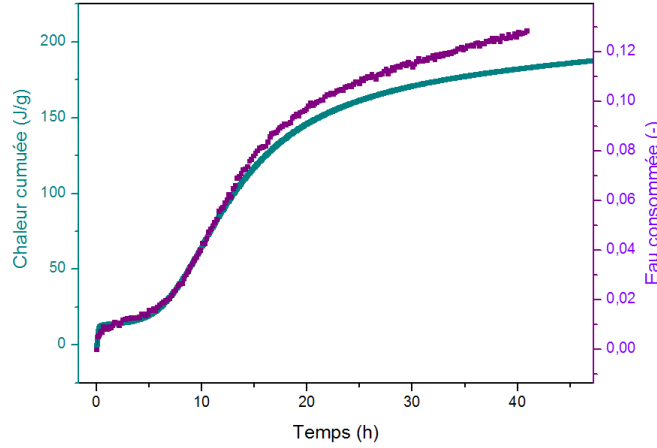


Figure 3.3 – En bleu, suivi de chaleur cumulée par calorimétrie. Les données sont issues de la même mesure que la figure 1.6. En violet, suivi de l'évolution de la consommation d'eau mesurée par RMN selon les données présentées dans la figure 3.2.

l'échantillon reste constant. Le fait que T_1 diminue indique que la surface solide S se développe fortement. Cette augmentation de surface solide est uniforme dans les pores, car dans le cas contraire, un deuxième pic correspondant à l'eau présente entre les surfaces solides nouvellement formées serait apparu.

3.1.1.3 Consommation d'eau

Les quantités de matière exactes utilisées pour la mesure sont connues puisque l'échantillon est pesé avant la mesure. On peut donc tracer une courbe de consommation de l'eau au cours de l'hydratation (figure 3.3). La consommation d'eau (CE) s'exprime comme la masse d'eau consommée divisée par la masse de ciment anhydre initiale. Dans notre cas elle peut s'écrire :

$$CE = \frac{m_{e.c.}}{m_{c.a.}} = \frac{S_i - S(t)}{S_i} \cdot \frac{E}{C} \quad (3.1)$$

où $m_{e.c.}$ est la masse d'eau consommée, $m_{c.a.}$ la masse de ciment anhydre, S_i le signal total initial et $S(t)$ le signal mesuré à l'instant t .

Nous utiliserons cette définition pour toutes les courbes de consommation d'eau montrées dans la suite de ce manuscrit.

En comparant l'évolution de la consommation d'eau à la chaleur cumulée mesurée par calorimétrie isotherme (figure 3.3), on remarque que les deux courbes ont une évolution très similaire. Cela n'est pas surprenant étant donné que le taux d'hydratation du ci-

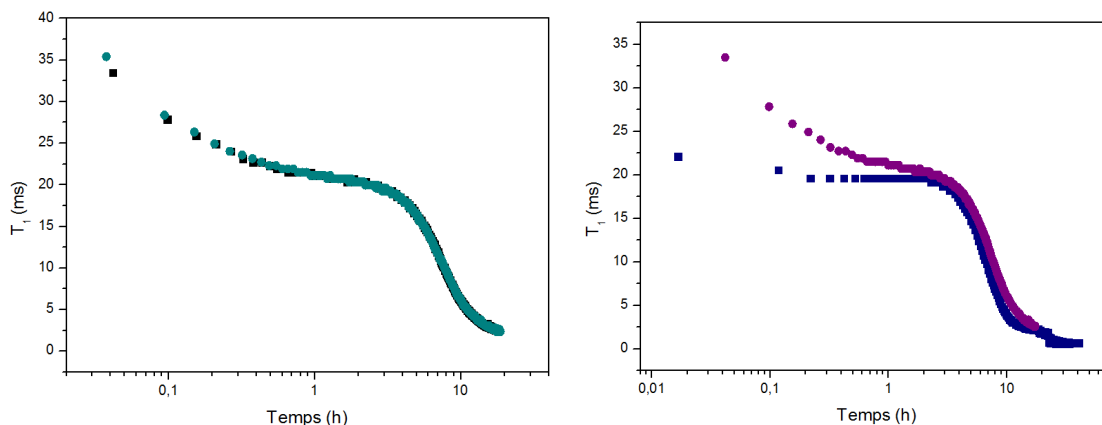


Figure 3.4 – A gauche : reproductibilité d’une mesure de T_1 pour une pâte de ciment. A droite : Variabilité de la mesure de T_1 entre les deux ciments utilisés.

ment est, en première approximation, proportionnel à la quantité d’eau qui a réagi dans l’hydratation, donc à la masse d’eau qui a été consommée.

3.1.1.4 Variabilité des mesures

La répétabilité de ces mesures présente un intérêt particulier car on souhaite comparer l’évolution du T_1 avec d’autres pâtes, et il est difficile d’estimer une incertitude sur ce type de mesures. Il est donc important de connaître la variabilité de plusieurs courbes réalisées dans les mêmes conditions. Nous présentons les mesures de reproductibilité pour un même ciment figure 3.4. Ces courbes suggèrent que la mesure est reproductible.

Il est à noter que nous n’avons pas pu isoler un lot de ciment unique pour réaliser toutes nos mesures. Deux ciments de provenances différentes, tous les deux de type CEM I 52.5, ont donc été utilisés pour les mesures. Or, ces deux ciments présentent des évolutions structurales variables (figure 3.4). Pour la suite, on veillera donc à ce que les mesures comparées soient réalisées avec le même ciment.

3.1.1.5 Effet de la concentration

L’objectif de ce chapitre étant de comprendre l’effet de la chaux sur la prise du ciment, il paraît important de regarder l’influence de la concentration solide de la pâte de ciment avant d’y ajouter d’autres éléments.

Sur la figure 3.5, on peut voir que quelle que soit la concentration de la pâte de ciment, l’évolution du T_1 est similaire jusqu’à 10 heures. D’ailleurs, si on décale toutes les courbes verticalement afin que leurs plateaux initiaux soient au même niveau, on voit qu’elles se superposent jusqu’à 10 heures (insert de la figure 3.5). Les courbes des ciments à différentes concentrations ont donc la même évolution et ne sont déterminées que par la

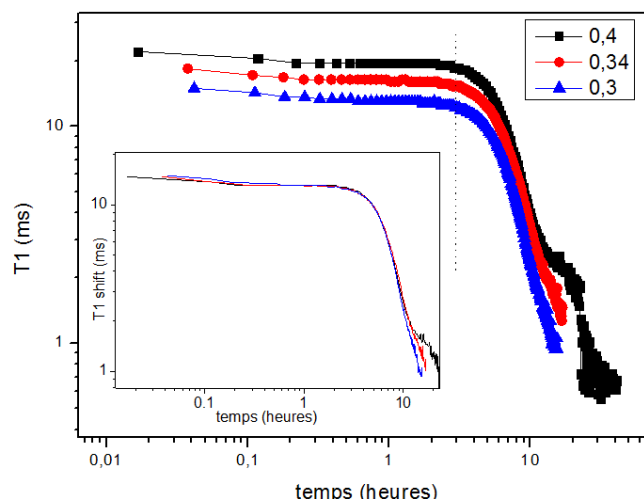


Figure 3.5 – Evolution du T_1 dans des pâtes de ciment de différentes concentrations. La légende correspond à la concentration en E/C. En insert, les mêmes courbes décalées verticalement pour superposer le plateau initial.

valeur initiale de T_1 , qui dépend elle-même de la concentration solide initiale. En revanche, après 10 heures, on peut observer une séparation des courbes, qui peut être due au fait que la quantité d'eau restant dans le système n'est pas la même et que dans ce cas il est possible que certains pores soient dessaturés.

3.1.2 Suivi de prise par rhéométrie

Les changements de structure liés à l'hydratation du ciment peuvent également être suivis à travers des tests mécaniques. En effet, la pâte de ciment est un fluide à seuil. Elle se comporte comme un solide lorsqu'elle ne subit aucune contrainte (ou une contrainte faible), par contre elle s'écoule de la même manière qu'un fluide si on lui impose une contrainte supérieure à la **contrainte seuil**.

Ces matériaux, et en particulier le ciment, évoluent dans le temps. En regardant l'évolution de la contrainte seuil nécessaire à la transition solide - liquide de la pâte de ciment au cours du temps, il est possible de suivre l'évolution des propriétés mécaniques du matériau.

3.1.2.1 Courbe d'écoulement

Caractérisation de la pâte de ciment

La courbe d'écoulement est la mesure la plus répandue et la plus générale pour caractériser l'écoulement d'un fluide à seuil. Elle consiste à appliquer une rampe de contrainte

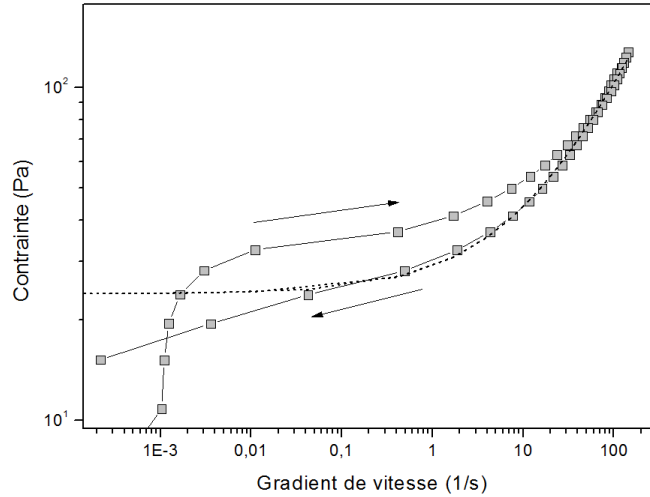


Figure 3.6 – Coube d'écoulement pour une pâte de ciment de $E/C = 0,4$. Les flèches indiquent les rampes de contrainte croissante et décroissante. La ligne pointillée représente le modèle de Herschel-Bulkley pour les paramètres suivants : $\tau_c = 24$ Pa, $k = 5$ Pa.sⁿ, $n = 0,6$.

croissante au fluide afin d'explorer une large gamme de taux de cisaillement, jusqu'à ce que le matériau soit complètement destructuré ($\dot{\gamma} = 100$ s⁻¹ environ), puis à appliquer une rampe décroissante jusqu'à 0.

La pâte a été préparée selon le protocole décrit partie 2.2.2, mis en place pour que tous les échantillons de pâtes soient dans le même état au moment de la mesure. Juste avant la mesure, l'échantillon a donc été précisailé 1 minute, puis laissé au repos 1 minute avant le début de la rampe croissante. La mesure dure 2 minutes. Les rampes ont été appliquées en contrainte entre 0 et 130 Pa.

Le résultat est présenté figure 3.6. Sur cette courbe d'écoulement, on peut distinguer plusieurs phases [79].

Dans un premier temps, on observe une montée rapide de la contrainte avec le taux de cisaillement, avant d'atteindre un plateau. Cela correspond à un comportement typique des fluides à seuil. En effet, après le repos imposé à l'échantillon, celui-ci est dans un régime solide dans cette gamme de contraintes. Dans ces conditions, le taux de cisaillement évolue peu, car le matériau à l'état solide se déforme peu, alors que dans le même temps, la contrainte augmente. Cette partie de la courbe dépend du timing de la rampe de contrainte imposée.

Lorsque le taux de cisaillement augmente, on atteint un plateau, qui correspond à la transition entre le régime solide et le régime liquide. La contrainte correspondante est appelée **seuil de contrainte statique**, et correspond au seuil de démarrage de l'écoulement. Le matériau est alors dans son régime liquide, et la contrainte augmente ensuite significativement avec le taux de cisaillement. Puis on impose une rampe décroissante, et

la courbe se place en dessous de la première, ce qui confirme que des effets de thixotropie existent dans le matériau [80]. La courbe se termine par un plateau, qui correspond au **seuil de contrainte dynamique**, c'est-à-dire au seuil d'arrêt de l'écoulement. Dans le cas de matériaux thixotropes comme une pâte de ciment, deux seuils de contrainte, un statique et un dynamique, peuvent donc être définis.

De plus, les fluides à seuil peuvent être représentés par un modèle de Herschel-Bulkley [78], selon que $\tau < \tau_c$ (régime solide) ou $\tau > \tau_c$ (régime liquide) :

$$\begin{cases} \tau < \tau_c \Rightarrow \dot{\gamma} = 0 \\ \tau > \tau_c \Rightarrow \tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n \end{cases}$$

Ce modèle représente bien le comportement de la pâte de ciment au cours de l'écoulement (figure 3.6), sauf aux très faibles taux de cisaillement. Cette différence peut être due à des évolutions hétérogènes du matériau, qui peuvent devenir significatives à très faibles déformations.

A première vue, la pâte de ciment est donc un fluide à seuil qui peut être bien décrit par le modèle de Herschel-Bulkley, et qui présente un comportement thixotrope.

Effet de la concentration

A partir de ces courbes d'écoulement, nous pouvons mesurer les seuils de contrainte statique et dynamique de la pâte de ciment. Nous cherchons à connaître l'évolution de ce seuil de contrainte en fonction de la concentration solide de la pâte. Nous réalisons pour cela des pâtes de ciment de concentrations allant de $E/C = 0,3$ à $E/C = 0,6$, qui correspondent à des concentrations volumiques de 0.35 à 0.51. Pour les concentrations les plus diluées ($E/C = 0,55$ et $0,6$), il est impossible d'utiliser le protocole précédemment mis en place. En effet, dans ce cas, le précisaillement appliqué juste avant la mesure permet aux particules les plus grosses (non colloïdales) de sédimenter. Cela a d'ailleurs été observé dans une première série d'essais. On applique donc le même protocole, mais en supprimant le précisaillement, et ce pour toutes les concentrations afin que les courbes soient comparables. Aucune sédimentation n'a été observée.

Nous avons réalisé une courbe d'écoulement pour chaque concentration, en appliquant une rampe en contrainte, dont la valeur finale est déterminée en fixant $\tau_{final} \simeq 2.\tau_c$. Sur ces courbes (figure de gauche de la figure 3.7), on peut voir apparaître deux plateaux successifs. Pour chaque courbe, nous avons mesuré la valeur de la contrainte seuil statique apparente et le seuil de contrainte dynamique, correspondant à la structure dont la déformation critique est située autour de 0,1 (figure de droite de la figure 3.7). On peut remarquer que le seuil statique et le seuil dynamique évoluent de la même manière. De

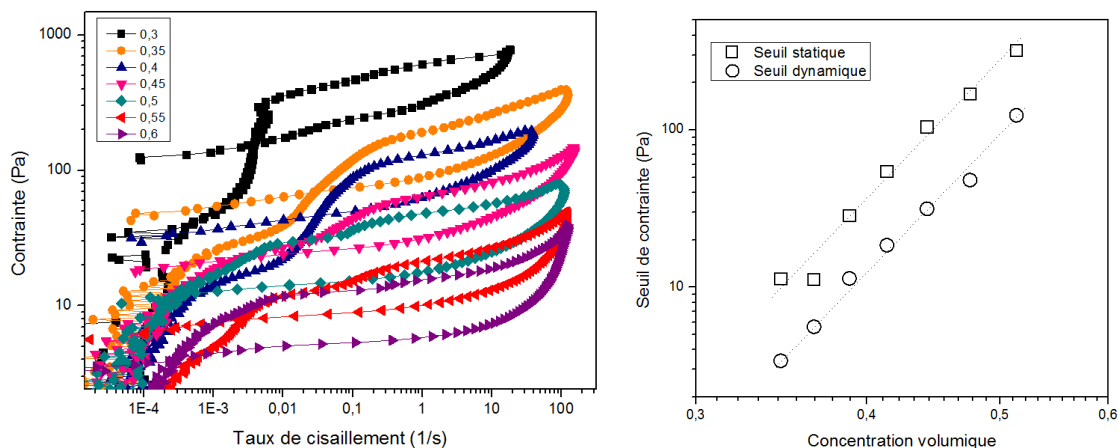


Figure 3.7 – A gauche : Courbes d’écoulement des pâtes de ciment de différents E/C. A droite : Seuils statique et dynamique représentés pour chaque concentration volumique en ciment

plus, il est intéressant de noter que pour une faible gamme de concentrations volumiques, le seuil varie de presque deux décades. Une très faible augmentation de concentration induit donc une importante augmentation des propriétés mécaniques.

Connaissant le comportement global du matériau, il paraît intéressant de réaliser des tests au cours desquels l’état du matériau est mieux contrôlé.

3.1.2.2 Mesure de fluage

Afin d’étudier le régime solide de la pâte de ciment, nous réalisons des mesures de fluage, c’est-à-dire une mesure au cours de laquelle une déformation très faible et constante est appliquée. On mesure la contrainte résultante. Dans cette partie, une nouvelle pâte de ciment est mise en place à chaque mesure selon le protocole décrit précédemment, dont on a vu dans le chapitre précédent qu’il permettait une excellente répétabilité des mesures de fluage (figure 2.2).

Dans un premier temps, un taux de cisaillement de 10^{-2}s^{-1} est appliqué. Ce taux est assez élevé pour permettre d’étudier à la fois le régime solide et le régime liquide.

Le résultat de cette mesure est présenté figure 3.8. Aux faibles déformations, la contrainte augmente progressivement, ce qui correspond au régime solide du matériau. Dans ce cas, la déformation évolue peu. Ensuite, la contrainte atteint un maximum qui correspond à la transition solide liquide du matériau. Cette contrainte correspond donc au seuil de contrainte statique du matériau, et la déformation associée est appelée **déformation critique** (elle vaut ici environ 0,04). Ensuite, la contrainte diminue, ce qui illustre le fait que

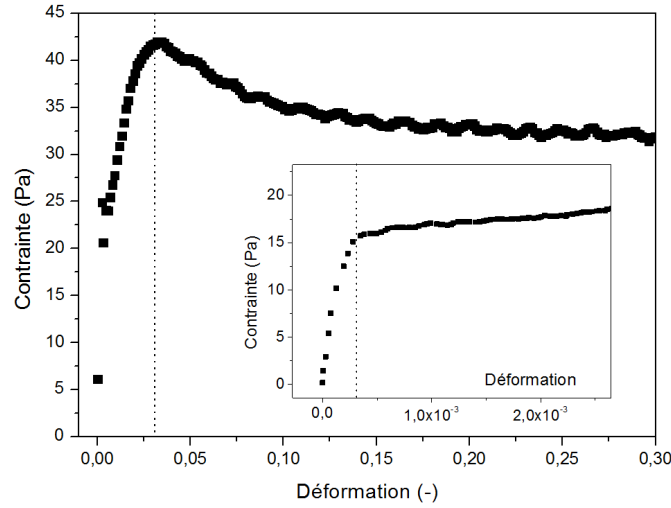


Figure 3.8 – Courbe de fluage d’une pâte de ciment de $E/C = 0,4$ après 2 minutes de repos avec $\dot{\gamma}=10^{-2} \text{ s}^{-1}$. En insert, Courbe de fluage d’une pâte de ciment de $E/C = 0,4$ après 2 minutes de repos avec $\dot{\gamma}=3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$

lorsque le matériau est mis en écoulement, toutes les liaisons formées pendant le repos ou pendant le régime solide se cassent progressivement. La reformation de ces liaisons est trop lente pour qu’elles se reconstruisent à mesure que la déformation augmente. On tend alors vers un plateau qui correspond à la contrainte du matériau liquide une fois toutes les liaisons cassées : c’est le seuil de contrainte dynamique. Le fait que la contrainte diminue après la transition solide-liquide est caractéristique d’un matériau thixotrope.

En revanche, la première partie de la courbe diffère d’un matériau thixotrope classique. En effet, le régime solide de la courbe se présente généralement sous forme d’une droite passant par 0 et dont la pente est le module élastique du matériau. Or ici, la pente semble diminuer significativement après une déformation inférieure à la déformation critique. Cela semble suggérer qu’il existe une seconde déformation critique à une déformation très faible. Afin de mieux comprendre le comportement de la pâte de ciment à très faibles déformations, nous avons réalisé un test de fluage dans les mêmes conditions expérimentales mais en appliquant un taux de cisaillement beaucoup plus faible de 3.10^{-4} s^{-1} . De cette manière, on peut voir (insert de la figure 3.8) que l’augmentation de la contrainte dans le régime solide se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, on observe une augmentation jusqu’à environ 15 Pa avec une pente très raide jusqu’à une déformation critique $\gamma=3.10^{-4}$, puis une augmentation avec une pente plus faible.

Ce comportement a déjà été observé par Roussel [68]. Il s’explique par la présence de deux structures dans le ciment qui contribuent au module élastique de la pâte : une structure fragile à très faibles déformations, et une structure plus "molle" à des défor-

mations plus élevées. La contrainte seuil de cette dernière sera parfois appelée contrainte seuil apparente. Selon Roussel, la structure fragile est la conséquence de la précipitation d'hydrates aux points de contact entre les grains, alors que la structure à plus grandes déformations est due aux interactions colloïdales entre particules de ciment.

3.1.2.3 Evolution des deux structures avec le temps de repos

Les mesures précédentes nous permettent de savoir qu'il existe deux structures dans la pâte de ciment. En revanche, nous ne savons pas quelles sont les contributions respectives de chaque structure aux propriétés mécaniques de la pâte au cours du temps. Pour cette raison, nous étudions les évolutions de ces deux déformations en fonction du temps de repos appliqué juste avant la mesure.

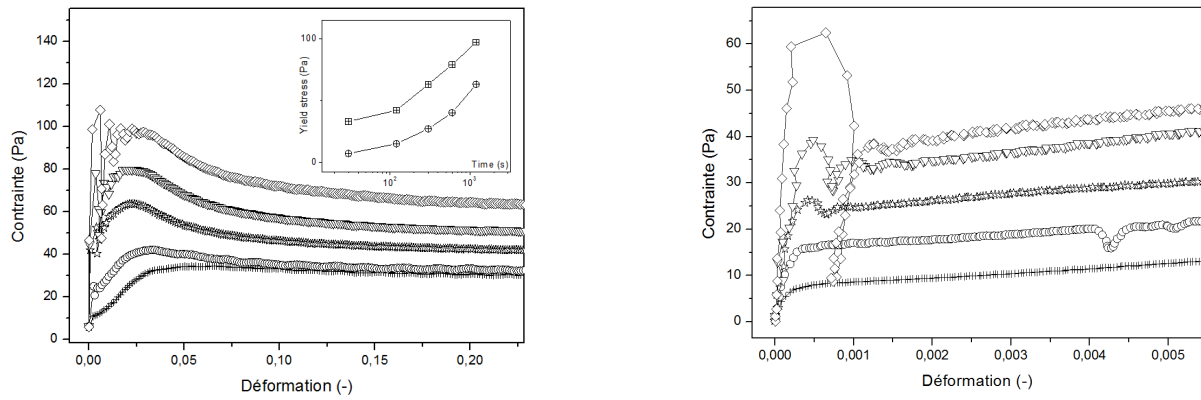


Figure 3.9 – Courbes de fluage d'une pâte de ciment de $E/C = 0,4$ mesurées après différents temps de repos : 30 secondes (croix), 2 minutes (ronds), 5 minutes (etoiles), 10 minutes (triangles) et 20 minutes (losanges). A gauche, avec $\dot{\gamma}=10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et à droite $\dot{\gamma}=3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En insert, les seuils associés à la transition entre la première et la seconde structure (cercles) et à la contrainte seuil apparente (carrés) pour les mêmes données.

On remarque que les courbes de fluage (figure 3.9) évoluent avec le temps de repos. Sur les mesures réalisées à taux de cisaillement plus élevé (figure de gauche dans la figure 3.9), la contrainte seuil apparente augmente avec le temps de repos. De même, on peut voir sur les courbes mesurées à taux de cisaillement plus faible (figure de droite dans la figure 3.9) que la contrainte seuil associée à la déformation critique la plus faible augmente avec le temps de repos.

Il est intéressant de noter que les amplitudes de ces deux augmentations semblent être du même ordre de grandeur. Ceci est confirmé par l'insert de la figure 3.9, qui représente l'évolution des seuils des deux structures présentes dans la pâte de ciment. Sur cette figure, on voit clairement que la structure associée aux CSH se renforce avec le temps de repos. En revanche, l'évolution du seuil apparent est plus compliquée à interpréter. En effet, ce

seuil résulte des interactions colloïdales, mais aussi très probablement d'une partie de la structure formée par les CSH qui n'a pas été totalement détruite. On peut donc supposer que l'augmentation du seuil apparent est principalement due à une contribution des CSH restants qui dépend de la structure précédemment cassée, alors que la contribution des interactions à distance reste constante. Par ailleurs, on peut vérifier que la deuxième pente du régime solide de la pâte semble être la même quel que soit le temps de repos, ce qui confirme l'hypothèse d'une contribution colloïdale inchangée.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure de manière similaire à ce qui était suggéré par Roussel [68] : les pâtes de ciment sont des suspensions concentrées de particules colloïdales qui peuvent interagir à distance et former un réseau de percolation ([22],[23]). Ce réseau n'est *a priori* pas modifié par le temps de repos. En revanche, il existe aussi une structure fragile, associée aux CSH qui ont précipité dans les premières minutes et qui renforcent la structure. Cette seconde structure se développe pendant le temps de repos et peut se casser de manière fragile si une déformation suffisamment élevée est appliquée.

3.1.2.4 Thixotropie de la pâte de ciment

La pâte de ciment peut être considérée comme un matériau thixotrope, dans le sens où son comportement (et donc son seuil) évoluent avec son histoire de cisaillement. Mais d'après la stricte définition de la thixotropie, tous ses états devraient être réversibles en appliquant une histoire d'écoulement adaptée. Pour voir si cette réversibilité peut être obtenue dans le cas des pâtes de ciment, on utilise une même pâte pour faire deux mesures successives et identiques : pour la première mesure, le matériau est fortement précisailé, puis laissé au repos 5 minutes avant de commencer la mesure 1. Ensuite, le matériau est laissé au repos 40 minutes, puis on recommence le même cycle avec un fort précisaillement pendant 1 min, un repos de 5 minutes et la mesure 2.

Les résultats de ces deux mesures sont représentés 3.10. On peut remarquer qu'ils sont très différents l'un de l'autre. La courbe correspondant au second test de fluage est significativement en dessous de la première. De plus, la transition solide-liquide semble être beaucoup plus "molle" pour la seconde mesure que pour la première, avec un pic très peu marqué. Cela suggère qu'une structure s'est formée juste après la préparation pendant le premier temps de repos, et a été détruite par le test de fluage et le second précisaillement. Cette structure semble être définitivement détruite puisqu'elle n'est pas observable sur la seconde mesure. Elle correspond à des effets chimiques irréversibles entre les grains de ciment, et probablement à la précipitation d'hydrates dans les premières minutes. Cette précipitation n'a plus lieu après une heure, pendant la période dormante.

Par ailleurs, le fait que la seconde pente du régime solide soit modifiée suggère que les interactions colloïdales sont légèrement différentes après 1h. Cela peut s'expliquer par une modification de la surface des grains ou de la concentration des ions dans la solution interstitielle qui modifie la force ionique et donc les interactions à distance entre grains.

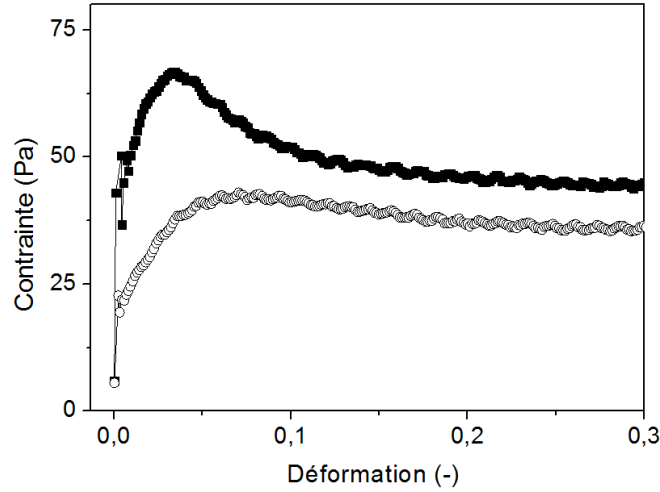


Figure 3.10 – Mesures de fluage ($\dot{\gamma} = 2.10^{-2} \text{ s}^{-1}$) faites selon le même protocole (précisaillement + repos de 5 minutes) à 40 minutes d'intervalle sur une même pâte de ciment de $E/C = 0,4$. On représente la mesure effectuée 5 minutes après la préparation de la pâte (carrés noirs et la mesure effectuée 45 minutes après la préparation de la pâte (ronds blancs).

Ces mesures nous permettent de conclure que la pâte de ciment n'est pas un fluide à seuil thixotrope au sens stricte du terme car certaines modifications engendrées par un écoulement sont irréversibles. Cela confirme l'importance du protocole établi qui permet de démarrer toutes les mesures avec un même état du matériau.

3.1.2.5 Evolution de la structure dans le temps par mesure du module élastique

Connaissant les différentes structures présentes dans la pâte de ciment, il est possible de suivre l'évolution de ses propriétés mécaniques en continu au cours du temps. Pendant cette mesure, nous cherchons à connaître les propriétés mécaniques de la pâte sans casser les structures qui s'y développent. Pour cela, il est possible de réaliser des mesures de module élastique en oscillations dans le régime solide de la pâte. En effet, une mesure classique consiste à appliquer une déformation oscillatoire $\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t)$ et à mesurer la réponse en contrainte $\tau(t)$. Si le matériau est dans son régime solide, $\tau(t)$ peut s'écrire selon l'équation 3.2.

$$\tau(t) = G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) + G'' \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (3.2)$$

Les effets élastiques sont en phase avec la déformation, et les effets visqueux sont en phase avec le taux de cisaillement. Cette réponse en contrainte définit donc un module élastique G' et un module visqueux G'' .

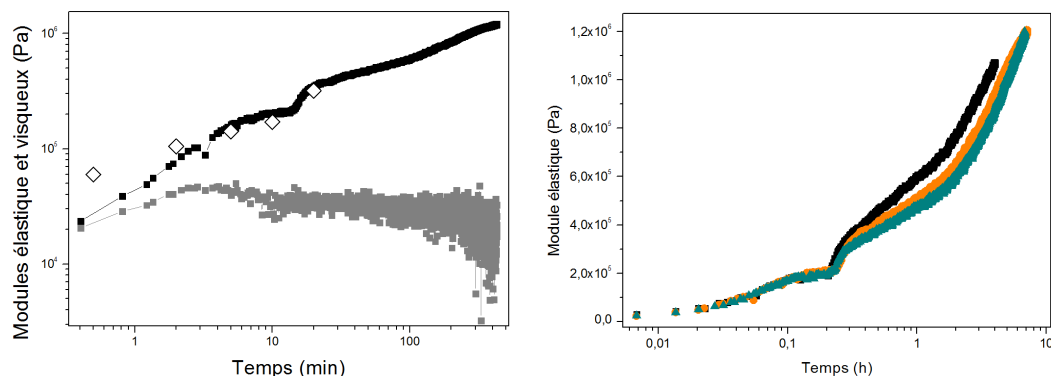


Figure 3.11 – A gauche : Mesures de module élastique (noir), module visqueux (gris) et estimation du module élastique par mesure de la première pente des mesure de fluage à faible taux de cisaillement (blanc) sur une pâte de ciment de $E/C = 0,4$ pendant les 7 premières heures de la prise. A droite : Répétabilité de la mesure de suivi de module élastique d'une pâte de ciment par oscillations.

Cette mesure par oscillations implique de choisir la valeur de γ_0 qui définit l'amplitude de la déformation appliquée. Elle doit être assez faible pour ne pas casser la structure à très faibles déformations formée par les CSH, mais assez élevée pour permettre une mesure par le rhéomètre. La déformation critique associée à la rupture des CSH étant de 3.10^{-4} , on prend $\gamma_0 = 6.10^{-5}$ et une fréquence de 0,5 Hz.

De cette manière, les modules élastique et visqueux d'une pâte de ciment au cours de la prise ont pu être obtenus (figure 3.11, à gauche). Il est intéressant de noter que dans les premières minutes, les deux modules sont du même ordre de grandeur et évoluent de manière similaire. Mais à partir de 3 minutes, le module élastique continue d'augmenter alors que le module visqueux diminue légèrement puis reste constant. Au départ, le matériau "hésite" donc entre un comportement solide et un comportement liquide, mais il tend finalement vers un comportement de solide.

Pour vérifier les données de module élastique obtenues par oscillations, on peut les comparer à la pente de la première structure mesurée à faible taux de cisaillement (figure de droite dans la figure 3.9). Chaque point de la courbe de G' doit alors avoir son équivalent en courbe de fluage, dont le temps de repos est le même que le temps depuis le début de la mesure de module élastique. En mesurant ces pentes à différents temps de repos, on obtient une bonne correspondance entre les valeurs mesurées par oscillations et les courbes de fluages à différents temps de repos, sauf aux temps courts (figure 3.11). Cet écart dans les premières mesures peut s'expliquer par le fait que sur la courbe de fluage à faible taux de cisaillement, la structure formée par les CSH est encore peu visible (figure

de droite dans la figure 3.9). La première partie n'est donc pas tout à fait linéaire et le module élastique est difficile à évaluer.

Par ailleurs, on peut également vérifier que la mesure de module élastique par oscillations est répétable (figure 3.11).

En se concentrant sur l'évolution du module élastique (figure 3.11) pendant les 7 premières heures, on voit qu'elle peut se diviser en 3 phases. Dans une première partie, G' augmente lentement puis fait un saut autour de 15 min. Il continue ensuite à augmenter selon la même pente qu'au début, et finalement, un changement de pente se produit vers 3 heures. Le renforcement de la structure s'accélère alors.

3.1.3 Comparaison des mesures de RMN et de rhéométrie

Les mesures de T_1 et de suivi de module élastique effectuées dans la pâte de ciment au cours de la prise permettent d'obtenir des informations complémentaires sur l'évolution du matériau. La comparaison de ces deux mesures permet d'identifier clairement trois phases précédemment évoquées. Par ailleurs, on ajoute aux mesures de RMN et de rhéométrie la mesure de calorimétrie isotherme qui est une référence de l'avancement de la réaction.

Phase I : Pendant les 15 premières minutes qui suivent la préparation de l'échantillon et le premier contact de l'eau avec le ciment anhydre, on observe un pic très exothermique dans l'évolution du flux thermique. Ce pic correspond à la dissolution des aluminates et silicates anhydres. Pendant cette période, les grains de ciment entrent en contact les uns avec les autres, et s'agregent grâce aux forces attractives présentes dans le système. La réorganisation du réseau due à ces forces se traduit par une augmentation du G' qui suggère que le matériau se consolide grâce à des hydrates qui se forment aux points de contact entre les particules de ciment. On observe également une légère diminution de T_1 , pour laquelle nous n'avons pas d'explication (partie 3.1.1.2).

Phase II : De 15 minutes à 2 heures après le début de la prise, l'activité chimique décroît fortement, comme l'illustre le flux thermique très faible en calorimétrie isotherme. Cela correspond au début de la période dormante, où seuls peu d'hydrates sont formés. Pendant cette période, le temps de relaxation T_1 est constant, ce qui signifie de très faibles modifications de la structure poreuse. On peut remarquer que dans le même temps, le module élastique continue d'augmenter, ce qui peut s'expliquer par la précipitation d'hydrates à la surface des grains anhydres, et en particulier aux points de contact entre les grains de ciment. Ceci expliquerait le renforcement de la structure pendant cette période, et la très faible modification de la structure poreuse car, dans ce cas, le volume poreux modifié est négligeable par rapport au volume poreux total.

Phase III : A partir de deux heures après la préparation de la pâte, la vitesse d'hydratation augmente jusqu'à 10 heures, puis diminue de nouveau. Lorsque la réaction ac-

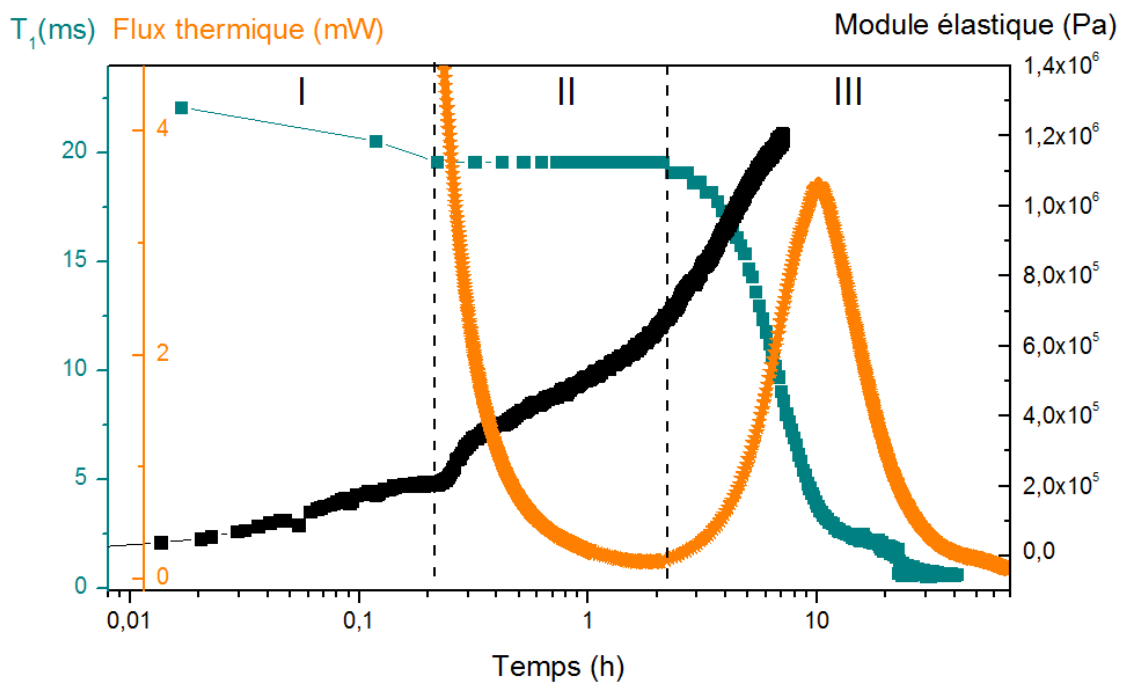


Figure 3.12 – Suivi de prise d’une pâte de ciment de $E/C=0,4$. Evolution de la chaleur dégagée par le système mesurée par calorimétrie (orange), du T_1 mesuré par RMN (bleu) et du module élastique mesuré par rhéométrie (noir).

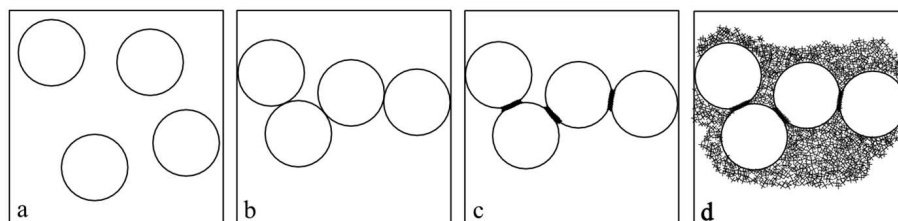


Figure 3.13 – Représentation schématique des différentes étapes de l'évolution de la structure d'une pâte de ciment pendant la prise : (a) état initial, juste après la préparation de la pâte, (b) agrégation due aux forces attractives, (c) formation d'hydrates aux points de contacts entre les grains, (d) remplissage progressif des pores par les hydrates. Les grains de ciment anhydres sont représentés par des cercles et les hydrates par des croix. Nous avons choisi de ne pas représenter la dissolution des grains.

célère, on peut observer une brusque diminution du T_1 , qui correspond à la précipitation d'hydrates dans les pores. Cette précipitation se fait de manière homogène sous forme de développement de surfaces solides à l'intérieur des pores (voir partie 3.1.1.2), ce qui contribue à renforcer d'autant plus la structure mécanique. Cela explique donc le changement de pente visible vers 2 heures dans l'évolution du module élastique de la pâte de ciment.

On peut illustrer ces évolutions de manière schématique (voir figure 3.13). La figure peut paraître exagérée pour un système qui n'a que quelques heures, car la précipitation des hydrates paraît dense, mais l'objectif de ce schéma est de montrer que la précipitation est homogène dans les pores et que la surface solide formée est très développée, comme l'atteste la décroissance brusque du T_1 .

3.2 Evolution de la structure d'une pâte de chaux

A priori, aucun phénomène de prise hydraulique n'a lieu dans la chaux, seule une prise aérienne, que traduit une carbonatation de la chaux, peut éventuellement avoir lieu. Or ici, cette carbonatation n'est pas favorisée. En effet, la chaux est plongée dans l'eau, ce qui implique que le CO_2 doit diffuser à travers l'eau pour former CaCO_3 . De plus, nos échantillons sont fermés, et ne bénéficient pas d'un apport constant en CO_2 . Par ailleurs, la carbonatation a lieu sur des échelles de temps de l'ordre de quelques semaines à quelques mois.

Dans cette partie, nous suivons les évolutions de structure et de propriétés mécaniques de la chaux pendant environ 24h. Nous considérons donc que les évolutions observées ne sont pas dues à la carbonatation. Le phénomène mis en jeu est principalement le vieillissement de la pâte de chaux, qui est lié à un changement de microstructure des cristaux de portlandite (voir partie 1.2.2). Les tests réalisés pour la pâte de chaux sont les mêmes

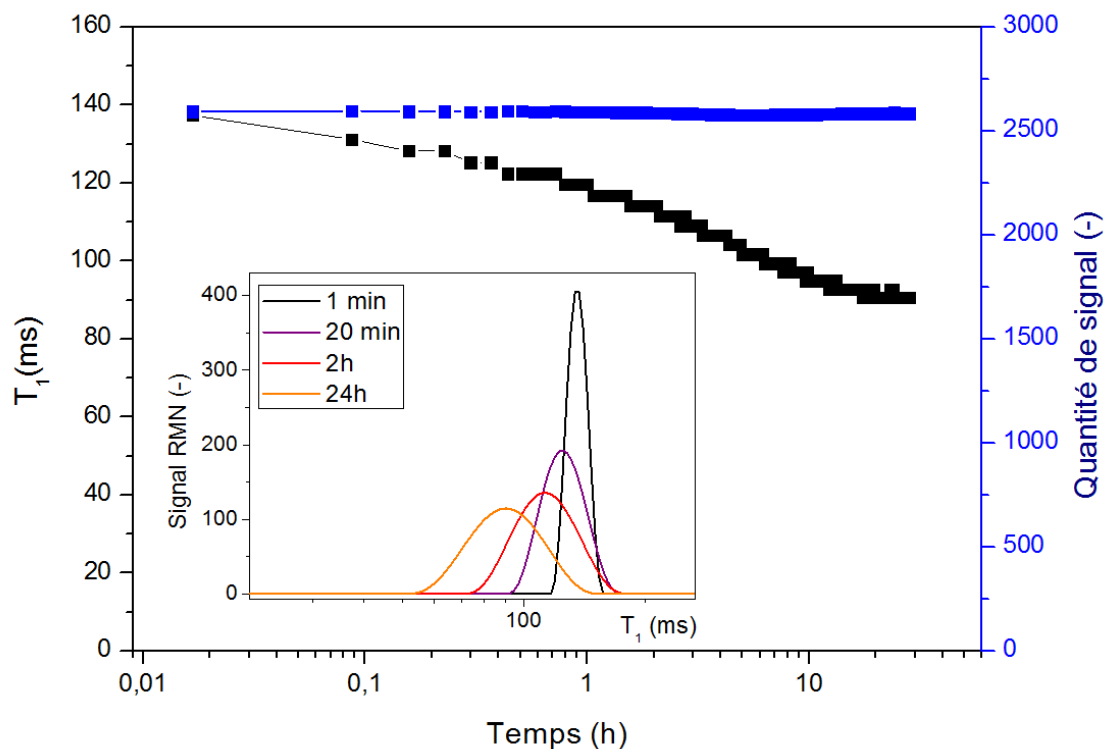


Figure 3.14 – Evolutions du T_1 et de la quantité de signal d’une pâte de chaux de rapport $E/Ch = 1$ pendant 24h

que ceux qui ont été mis en place lors de l’étude de la pâte de ciment.

Dans cette partie, le rapport de la masse d’eau sur la masse de chaux est appelé E/Ch en référence à la notation couramment utilisée pour les pâtes de ciment.

3.2.1 Suivi du vieillissement par RMN

Le vieillissement de la chaux a été étudié de la même manière que la pâte de ciment (partie 3.1.1). Nous mesurons l’évolution du temps de relaxation T_1 et de la quantité d’eau au cours du temps.

La distribution de temps de relaxation d’une pâte de chaux (insert de la figure 3.14) présente un pic, ce qui signifie que les tailles de pores se répartissent autour d’une seule valeur moyenne. Par ailleurs, le T_1 semble diminuer au cours de temps, ce qui suggère que cette valeur moyenne de tailles de pores diminue.

L’évolution du T_1 ainsi que l’évolution de la quantité d’eau sont présentés figure 3.14.

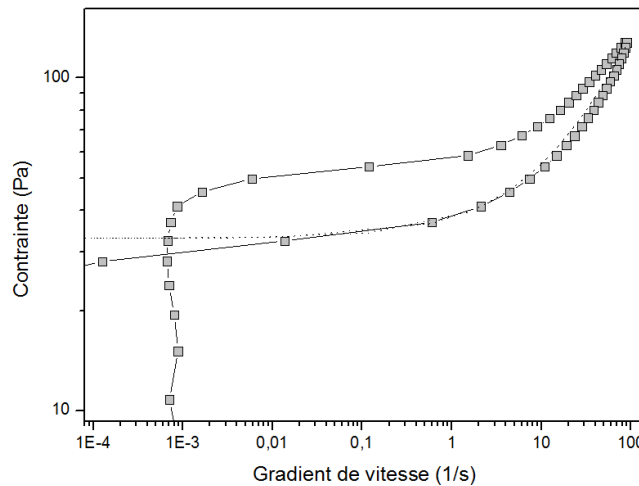


Figure 3.15 – Courbe d'écoulement pour une pâte de chaux de $E/Ch = 1,17$. La ligne pointillée représente le modèle de Herschel-Bulkley pour les paramètres suivants : $\tau_c = 33$ Pa, $k = 5$ Pa.sⁿ, $n = 0,65$.

On peut observer que l'évolution du T_1 est très différente de celle du ciment. En effet, la valeur initiale de T_1 est plus élevée, et cette valeur diminue ensuite de 40% en 24h, ce qui est beaucoup plus faible que la diminution observée dans le cas du ciment. L'intensité du signal, en revanche, reste constante, ce qui implique que la quantité d'eau à l'état liquide reste constante au cours du temps. Ce résultat est cohérent avec le fait que la chaux ne consomme pas d'eau et que l'échantillon est fermé pour éviter tout séchage. La taille des pores diminue donc dans la chaux sans que cela ne soit lié à une consommation d'eau.

3.2.2 Suivi du vieillissement par rhéométrie

Dans cette partie, nous réalisons les mêmes mesures pour la pâte de chaux que celles qui ont été réalisées pour la pâte de ciment (voir partie 3.1.2), dans le but de suivre l'évolution de ses propriétés mécaniques au cours de son vieillissement.

3.2.2.1 Courbes d'écoulement

La courbe d'écoulement d'une pâte de chaux (figure 3.15), qui a été mesurée selon le même protocole que décrit dans la partie 2.2.2, est très proche de celle obtenue pour le ciment. En effet, elle présente une montée rapide de contrainte puis un plateau typiquement représentatif de la transition solide-liquide des fluides à seuil. Puis la contrainte augmente avec le taux de cisaillement. Lors de la rampe décroissante, la contrainte décroît avec le taux de cisaillement, mais en restant toujours inférieure à la contrainte obtenue lors de la montée, ce qui, on l'a vu plus haut (partie 3.1.2), est un comportement caractéristique

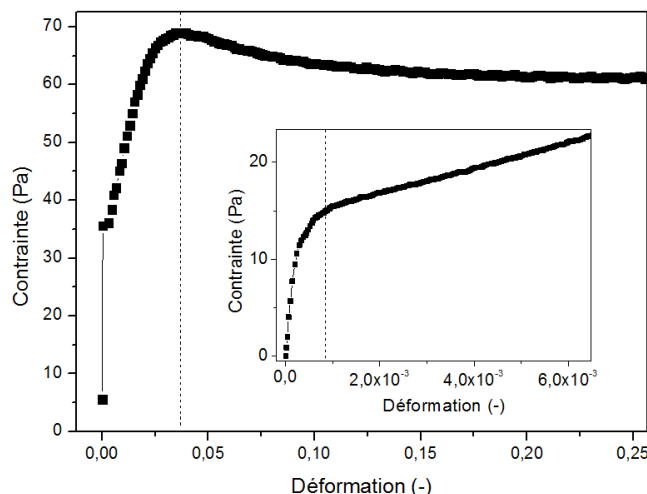


Figure 3.16 – Courbe de fluage d’une pâte de chaux de $E/Ch = 1,3$ après 20 minutes de repos avec $\dot{\gamma}=10^{-2} \text{ s}^{-1}$. En insert, la courbe de fluage de la même pâte avec $\dot{\gamma}=3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$

d’un fluide thixotrope. De la même manière que le ciment, la chaux est donc un fluide à seuil thixotrope. Par ailleurs, on peut remarquer que les paramètres utilisés pour approcher la courbe du modèle de Herschel-Bulkley sont très proches de ceux du ciment.

3.2.2.2 Courbes de fluage

On peut étudier plus précisément la structure de la pâte de chaux à l’aide de mesures de fluage, qui sont toujours réalisées selon le même protocole après 20 minutes de repos. Sur cette courbe (figure 3.16), on observe que la pâte de chaux a un comportement global similaire à la pâte de ciment, et cohérent avec la courbe d’écoulement mesurée juste avant. En effet, elle est composée de deux zones, la première où la contrainte augmente avec la déformation, et la seconde où la contrainte diminue légèrement pour finalement tendre vers un plateau. Le maximum de contrainte correspond à la contrainte seuil du matériau, et définit la déformation critique, ce qui est caractéristique d’un fluide à seuil.

Mais, comme pour le ciment, la première partie de la courbe ne permet pas de tracer simplement une droite pour mesurer le module élastique. Elle donne l’impression qu’il existe une déformation à partir de laquelle la pente diminue. Il est donc nécessaire, dans ce cas également, de réaliser des mesures à plus faibles déformations (insert de la figure 3.16). Cette dernière mesure nous montre qu’il existe une seconde structure à faibles déformations qui est détruite pour une déformation critique $\gamma=10^{-3}$. Cette valeur de déformation critique est deux fois supérieure à la valeur de déformation critique de la structure à faibles

Partie 3.2 - Evolution de la structure d'une pâte de chaux

déformations présente dans le ciment. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les temps de repos mis en place pour la pâte de chaux sont nettement supérieurs aux temps de repos nécessaires pour observer cette structure dans le ciment.

En faisant varier ce temps de repos, nous suivons les évolutions de chacune de ces deux structures au cours du temps. Sur la figure de gauche de la figure 3.17, on peut observer que plus le temps de repos augmente, plus la contrainte seuil de la pâte de chaux augmente. On peut également remarquer sur la figure de droite de la figure 3.17, que la structure à faibles déformations se renforce pendant le temps de repos. Mais contrairement au cas du ciment, la deuxième pente du régime solide de la pâte semble augmenter avec le repos. Ceci est d'ailleurs visible si on trace la valeur de chaque seuil pour chaque temps de repos (insert de la figure 3.17). En effet, plus le temps de repos augmente, plus l'écart entre les valeurs de seuil de la première et de la seconde structure est grand. Cela implique que contrairement au cas du ciment, le renforcement de la structure mécanique n'est pas exclusivement dû au développement de la structure à faibles déformations, mais également à une augmentation de la cohésion due aux particules colloïdales qui composent la pâte. Dans ces conditions, on peut imaginer que la structure à très faibles déformations est due à un mécanisme de dissolution-précipitation au cours duquel les cristaux de portlandite se formeraient, entre autres, aux points de contacts entre les grains de chaux. La seconde structure étant due, de même que dans la pâte de ciment, à des interactions colloïdales entre les grains qui composent la pâte, son renforcement avec le temps de repos pourrait alors s'expliquer par des modifications de l'état de surface des grains de chaux dues aux changements de microstructure décrits dans la littérature.

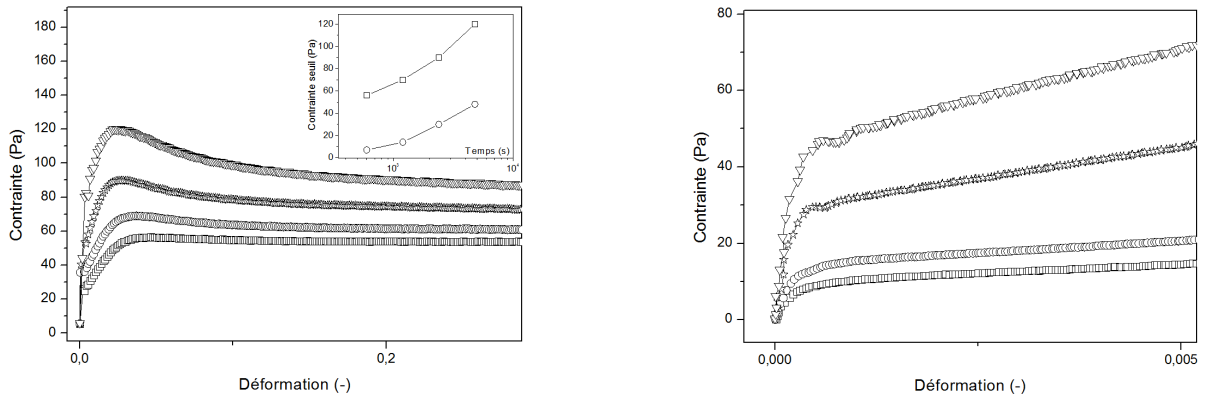


Figure 3.17 – Courbes de fluage d'une pâte de chaux de $E/Ch = 1,3$ mesurées après différents temps de repos : 10 minutes (carrés), 20 minutes (ronds), 40 minutes (etoiles) et 80 minutes (triangles). A gauche, avec $\dot{\gamma}=10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et à droite $\dot{\gamma}=3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En insert, les seuils associés à la transition entre la première et la seconde structure (cercles) et à la contrainte seuil apparente (carrés) pour les mêmes données.

3.2.2.3 Thixotropie

Nous avons vu dans la partie 3.1.2 que la pâte de ciment n'est pas un matériau thixotrope au sens strict du terme, c'est-à-dire qu'un fort précisaillement ne suffit pas à le ramener à un état qui serait toujours identique. Ceci paraît naturel, sachant que le ciment s'hydrate en présence d'eau. Mais il peut être intéressant de regarder ce qu'il en est pour la chaux hydratée, qui ne subit pas de prise hydraulique. Une même pâte de chaux est utilisée pour faire deux mesures successives et identiques : pour la première mesure, le matériau est fortement précisaillement, puis laissé au repos 20 minutes avant de commencer la mesure 1. Ensuite, le matériau est laissé au repos une heure, puis on recommence le même cycle avec un fort précisaillement suivi d'un repos de 20 minutes puis de la mesure 2.

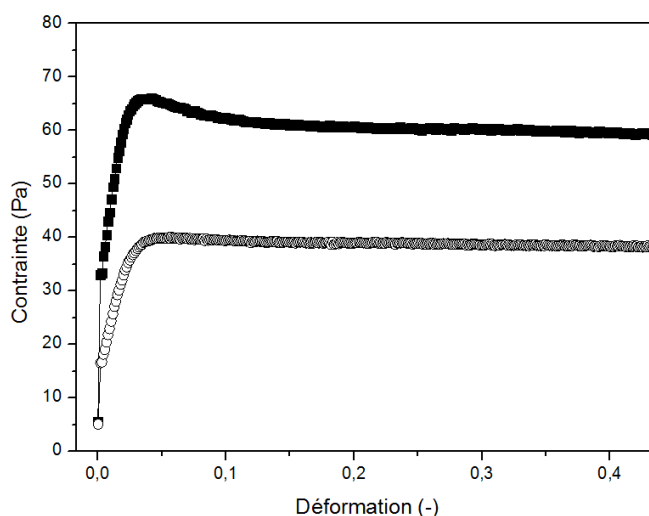


Figure 3.18 – Mesures de fluage ($\dot{\gamma} = 2.10^{-2} \text{ s}^{-1}$) faites selon le même protocole (précisaillement + repos de 20 minutes) à 1 heure d'intervalle sur une même pâte de chaux de $E/Ch = 1,3$. Mesure 1 : carrés noirs, mesure 2 : ronds blancs.

Les résultats de ces deux mesures sont représentés 3.18. Comme pour le ciment, ils sont très différents l'un de l'autre. La courbe correspondant au second test de fluage est significativement en dessous de la première, et la transition solide-liquide semble être beaucoup plus molle avec un pic très peu marqué. Cela signifie qu'une structure s'est formée juste après la préparation, pendant le premier temps de repos, et a été détruite par le test de fluage et le second précisaillement. La suppression de cette structure est irréversible puisqu'elle ne réapparaît pas lors de la seconde mesure de fluage. Elle correspond probablement à un mécanisme de dissolution-précipitation des cristaux de portlandite qui viendrait souder les grains, et qui se produirait principalement dans les premières minutes après la préparation de l'échantillon.

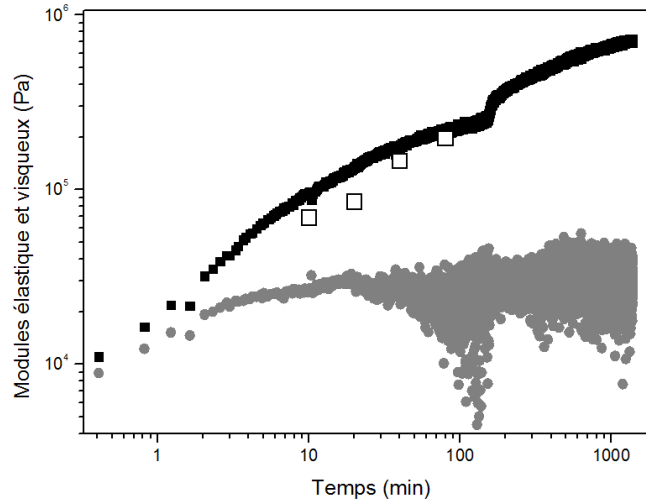


Figure 3.19 – Mesures de module élastique (en noir), module visqueux (en gris) et estimation du module élastique par mesure de la première pente des mesure de fluage à faible taux de cisaillement (blanc) pour une pâte de chaux de $E/Ch = 1,3$.

3.2.2.4 Suivi du module élastique

Pour suivre le module élastique de la pâte de chaux pendant son vieillissement, on applique la même méthode que pour le ciment. Une déformation sinusoïdale est appliquée au matériau, et on mesure la réponse en contrainte, composée d'un terme élastique et d'un terme visqueux (voir partie 3.1.2). Lors de cette mesure, il faut bien veiller à ne jamais dépasser la déformation critique de la structure à petites déformations de la pâte de chaux, afin de ne pas la casser. Bien que cette déformation critique soit plus élevée que dans le cas du ciment, on choisit de travailler avec la même amplitude de déformation, soit $\gamma_0 = 6 \cdot 10^{-5}$, pour plus de sécurité et sachant que cette valeur est assez élevée pour donner des mesures précises.

Pour cette mesure, le protocole est le même que pour les courbes de fluage, à la différence qu'aucun temps de repos n'est laissé au matériau après le précisaillement. Sur la figure 3.19, on peut voir les évolutions comparées des modules élastique et visqueux de la pâte de chaux pendant son vieillissement. De même que pour le ciment, on remarque que les deux modules évoluent dans les mêmes ordres de grandeur dans un premier temps. Après environ deux minutes ici, le module visqueux reste constant alors que le module élastique continue d'augmenter, ce qui signifie que la pâte s'oriente plus vers un comportement de solide que de liquide.

On peut également vérifier avec la figure 3.19 que les modules élastiques mesurés en oscillations correspondent à la première pente des mesures de fluage faites à faible taux de cisaillement pour chaque temps de repos. Ce n'est pas vraiment le cas pour les mesures

faites aux temps de repos les plus faibles, ce qui peut s'expliquer par le fait que dans ces cas-là, la première pente est à peine visible (voir figure de droite de la figure 3.17), donc la mesure est peu précise.

On peut ainsi voir que le module élastique de la pâte de chaux augmente significativement pendant 24h. Un saut apparaît vers 2 heures, et il se poursuit par une augmentation du module élastique plus nette. Ce saut pourrait s'expliquer par la formation d'un réseau de grains, soudés par des hydrates, qui traverse tout l'échantillon. En effet, les phénomènes de percolation se traduisent par une augmentation brusque du module élastique, suivie d'un renforcement plus rapide qu'avant la formation du réseau.

3.2.3 Comparaison des mesures de RMN et de rhéométrie

Pour compléter les suivis de propriétés mécaniques et de structure poreuse, une mesure de calorimétrie isotherme a été effectuée sur une pâte de chaux contenant 2g de chaux et de $E/Ch = 1$. Le résultat présenté figure 3.20 montre l'existence d'un pic exothermique dès la mise en contact de la chaux avec l'eau. Ce pic provient probablement du fait que la chaux utilisée n'est pas totalement hydratée. En effet, le tableau 2.2 montre qu'il reste 2,5% de CaO , c'est-à-dire de chaux vive qui n'a pas réagi avec l'eau lors de l'hydratation de la chaux. L'hydratation de la chaux vive étant exothermique, il est possible que cela fasse apparaître un pic en calorimétrie isotherme. Il est également possible que ce pic soit amplifié par un frottement de l'échantillon sur la paroi interne du calorimètre au moment de sa mise en place.

Par ailleurs, toujours sur la figure 3.20, on peut observer que le module élastique de la pâte augmente largement, ce qui contraste avec la faible diminution de T_1 déjà observée. Cela suggère que lors du vieillissement, les pores de la structure ne sont pas envahis de manière significative. Ceci peut être expliqué par le phénomène de dissolution précipitation déjà évoqué, avec une précipitation hétérogène c'est-à-dire dont les cristaux se formeraient à partir de germes formés à la surface des grains de chaux. En effet, il a été montré que lors de son vieillissement, la pâte de chaux subit à la fois un changement de morphologie de la portlandite (qui passe de cristaux prismatiques à des cristaux en forme de plaquettes) et une réduction de la taille des particules. Cela est dû dans un premier temps à la différence de solubilité des faces des cristaux causée par des énergies de surface différentes. On observe ensuite la nucléation hétérogène de cristaux de portlandite nanométriques en forme de plaquettes sur de plus gros cristaux de $Ca(OH)_2$ pré-existants [40],[41]. Ce mécanisme a des conséquences visibles principalement aux points de contacts entre grains, puisque la structure se renforce significativement tout en ayant un faible impact sur la taille des pores de la pâte. On peut résumer cela par un schéma représentant les différentes étapes de l'évolution de la structure au cours du temps (figure 3.21).

Lorsque suffisamment de cristaux ont précipité aux points de contact entre grains, il

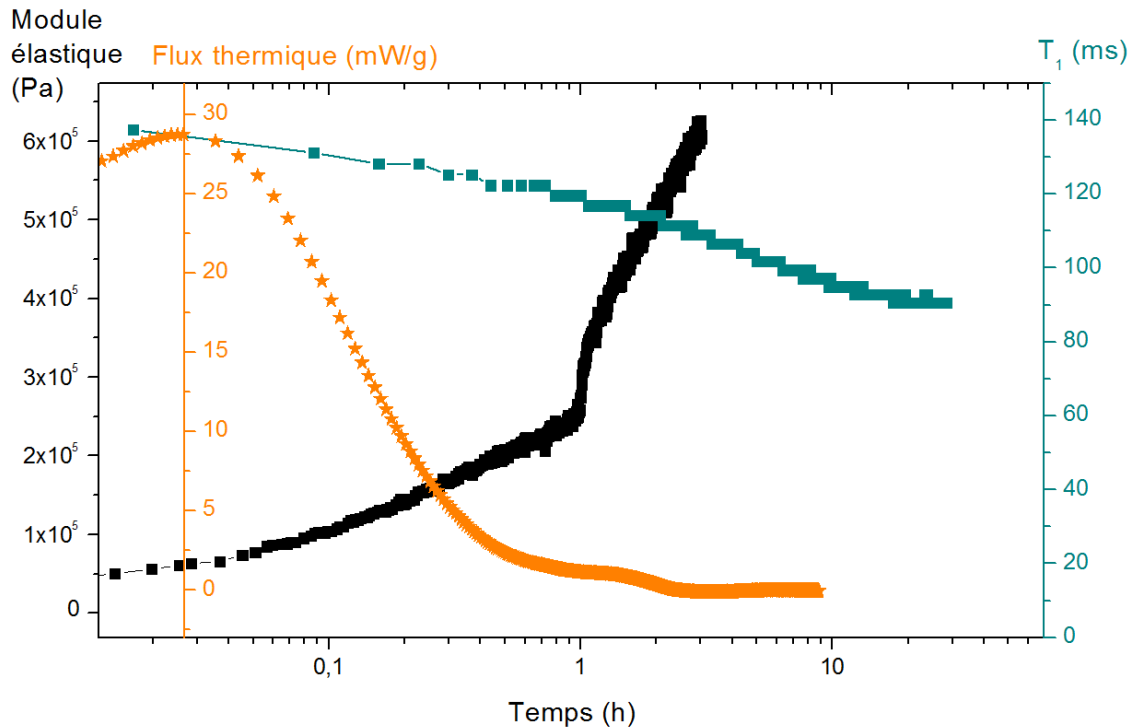


Figure 3.20 – Evolution de la chaleur dégagée par le système mesurée par calorimétrie (en orange), du T_1 mesuré par RMN (en bleu) et du module élastique mesuré par rhéométrie (en noir) pour une pâte de chaux de $E/Ch = 1$.

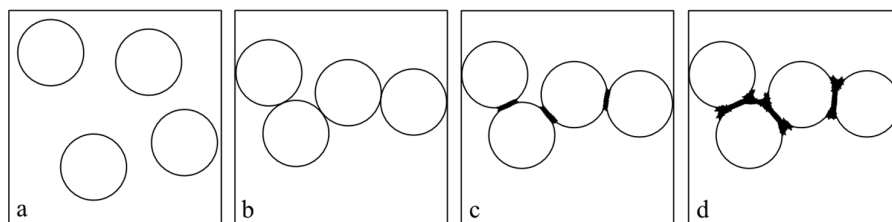


Figure 3.21 – Représentation schématique des différentes étapes de l'évolution de la structure de la pâte de chaux au cours de son vieillissement : (a) juste après la préparation, (b) après agrégation des particules colloïdales, (c),(d) dissolution-précipitation aux points de contact entre grains. Les cercles représentent les cristaux de portlandite de la nucléation primaire et les croix noires ceux de la nucléation secondaire. Nous avons choisi de ne pas représenter la dissolution des grains.

se forme un réseau continu de grains maintenus entre eux par des hydrates. L'interaction entre les particules est alors significativement supérieure aux interactions colloïdales initiales. On peut penser que l'augmentation brusque de module élastique au cours du vieillissement de la chaux est associée à la première apparition d'un tel réseau à travers tout l'échantillon. Par la suite, comme dans un phénomène de percolation, le module élastique de la pâte augmente significativement plus vite qu'avant le saut.

3.2.4 Effet de la concentration solide

Connaissant l'évolution des propriétés mécaniques d'une pâte de chaux, nous nous intéressons à l'effet de la concentration solide ϕ sur cette évolution. Figure 3.22, nous pouvons observer que l'allure des courbes de module élastique est la même, quelle que soit la concentration. On observe une légère augmentation au départ, suivie d'un saut à la suite duquel l'augmentation de G' est plus nette. Il semble n'y avoir de différence que dans la position du saut : plus la pâte est concentrée, plus le saut a lieu tôt. Cela peut aussi se traduire par le fait qu'à un temps donné, plus ϕ augmente, plus G' est grand. Ceci est plutôt attendu puisqu'à un même avancement de la réaction chimique, le nombre de points de contact augmente avec la fraction volumique, et le réseau se consolide d'autant plus. Or, les courbes ne sont pas proportionnelles d'un facteur dépendant simplement de ϕ , mais d'un facteur dépendant du temps.

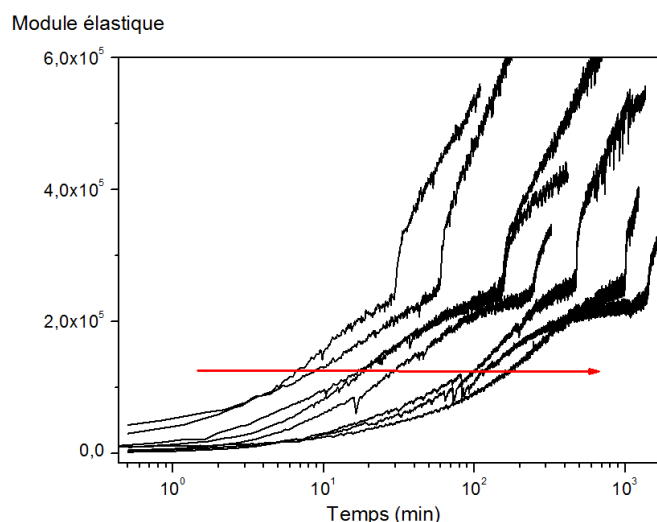


Figure 3.22 – Mesures de module élastique par oscillations pour des pâtes de chaux de différentes concentrations solides. La flèche indique l'ordre des suspensions les plus concentrées vers les suspensions les moins concentrées. Les concentrations volumiques sont : 34, 31, 29,5, 28, 27,5, 27, 26 et 25%, ce qui correspond à des E/Ch de 0,88 à 1,36.

On définit alors t_ϕ , temps caractéristique propre à chaque concentration tel qu'en tra-

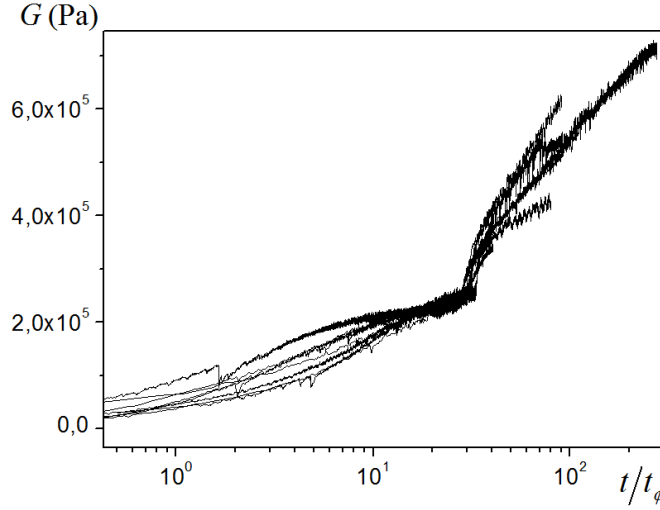


Figure 3.23 – Mesures de module élastique par oscillations pour les pâtes présentées figure 3.22 représentées en fonction de t/t_ϕ .

çant G' en fonction de $\frac{t}{t_\phi}$, toutes les courbes se superposent (figure 3.23). Le fait que toutes les courbes se superposent signifie que l'on peut définir le module élastique selon l'équation 3.3, où G_0 est une constante et f une fonction donnée.

$$G'(t, \phi) = G_0 \cdot f\left(\frac{t}{t_\phi}\right) \quad (3.3)$$

Ce décalage de saut dans le temps en fonction de la concentration est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle le saut correspond au moment où un premier réseau de percolation apparaît entre grains soudés par des hydrates. En effet, plus la concentration solide est faible initialement, plus la formation de ce réseau est longue.

3.2.5 Effet de la surface spécifique

Selon les conditions de calcination du calcaire, les propriétés de la chaux vive peuvent énormément varier, et les caractéristiques des chaux hydratées qui en sont issues sont également diverses. En particulier, les surfaces spécifiques de plusieurs chaux issues du même calcaire peuvent être très différentes. Dans ces conditions, on s'attend à ce que leurs vieillissements soient également très différents les uns des autres. On mesure donc les évolutions de module élastique pour deux chaux de surfaces spécifiques différentes de la chaux habituelle, issues du même calcaire. Les concentrations ont été choisies afin d'avoir une consistance initiale similaire des pâtes.

On peut noter sur la figure 3.24 que les trois chaux ont un comportement similaire pendant le vieillissement. On observe une augmentation continue de module élastique avec

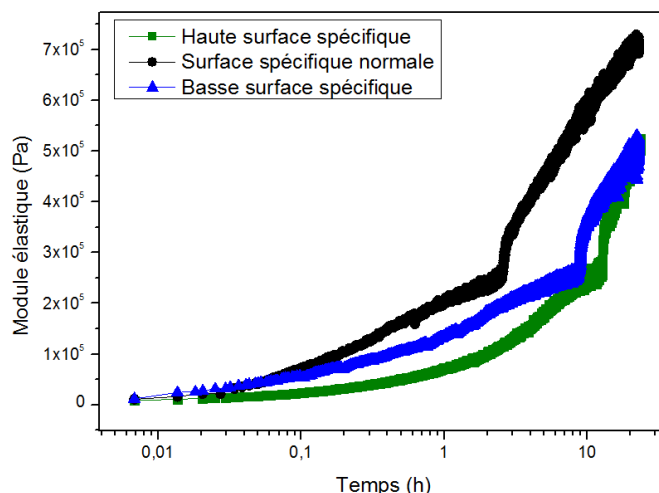


Figure 3.24 – Mesures de module élastique par oscillations pendant 24 heures de différentes pâtes de chaux : haute surface spécifique ($E/Ch = 1,08 - 35,0 \text{ m}^2/\text{g}$ - en vert), surface spécifique "normale" ($E/Ch = 1,16 - 15,1 \text{ m}^2/\text{g}$ - en noir), basse surface spécifique ($E/Ch = 0,83 - 4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ - en bleu).

un saut après quelques heures. En revanche, l'ordre d'apparition de ce saut ne semble pas dépendre de la surface spécifique. Il semblerait donc que les propriétés de vieillissement de la chaux ne dépendent pas directement ou pas seulement de la surface spécifique de la chaux considérée.

3.3 Structure d'une pâte de ciment et chaux au cours de la prise

Dans le début de ce chapitre, nous avons pu identifier les différentes étapes de la prise du ciment et mieux comprendre le vieillissement de la chaux. Dans cette partie, nous regardons l'effet de la chaux hydratée sur la prise d'une pâte de ciment.

3.3.1 Mesure préliminaire

Pour cela, nous réalisons une première mesure classique de suivi d'hydratation en calorimétrie isotherme. Dans la figure 3.25, nous comparons une pâte de ciment à différentes pâtes ciment-chaux de concentrations variables en chaux. Comme il est compliqué de maintenir une concentration solide ϕ constante lorsque l'on fait des mélanges contenant des quantités variables de chaux, on ajuste pour chaque pâte la quantité d'eau permettant d'obtenir une consistance similaire.

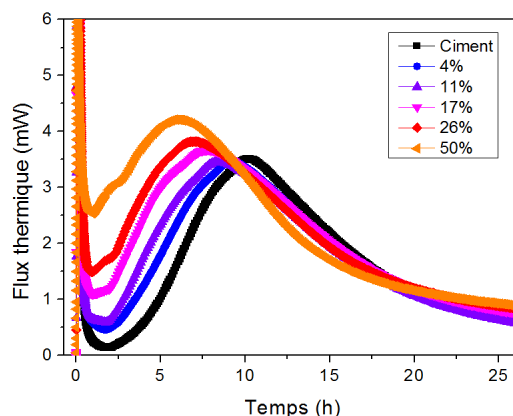


Figure 3.25 – Suivi d’hydratation par calorimétrie isotherme d’une pâte de ciment et différentes pâtes ciment-chaux contenant toutes 1g de ciment. La légende indique la fraction volumique de chaux par rapport au solide. La quantité d’eau a été ajustée pour obtenir des consistances similaires.

On observe clairement deux conséquences à la présence de chaux. Plus la proportion en chaux augmente, plus le pic correspondant à l’hydratation du ciment apparaît tôt, et donc plus la période dormante est courte. On observe également une vitesse maximale d’hydratation plus élevée. La chaux hydratée a donc un effet accélérateur sur la prise du ciment, comme cela a déjà été observé [30],[49].

La chaux ne réagissant pas avec l’eau, sa présence dans une pâte de ciment peut *a priori* avoir deux effets à court terme :

- modifier les concentrations en solution, et donc les vitesses de dissolution et précipitation des différents anhydres,
- constituer une surface permettant la croissance syntaxiale des hydrates du ciment.

Lorsque l’on place de la chaux hydratée dans de l’eau pure, elle se dissout jusqu’à une concentration en solution qui atteint $[Ca^{2+}] = 22 \text{ mmol/L}$. Il a été montré que dans une solution interstitielle de ciment, cette concentration est atteinte en moins d’une heure [81]. La présence de chaux ne peut donc avoir d’influence sur les concentrations en solution que pendant la première heure. Or dans cette période, il a été montré que plus la concentration initiale en $Ca(OH)_2$ est élevée, plus le nombre de germes de CSH diminue [50]. Comme l’effet observé ici est une accélération de l’hydratation et qu’il intervient après la première heure de mesure, on peut supposer que l’effet accélérateur de la chaux est plus probablement lié à la présence physique des particules de chaux en solution.

3.3.2 Comparaison avec le ciment

Les mêmes tests de RMN et de rhéométrie ont été réalisés pour les pâtes de ciment-chaux. De même que pour le ciment et la chaux, la distribution de temps de relaxation

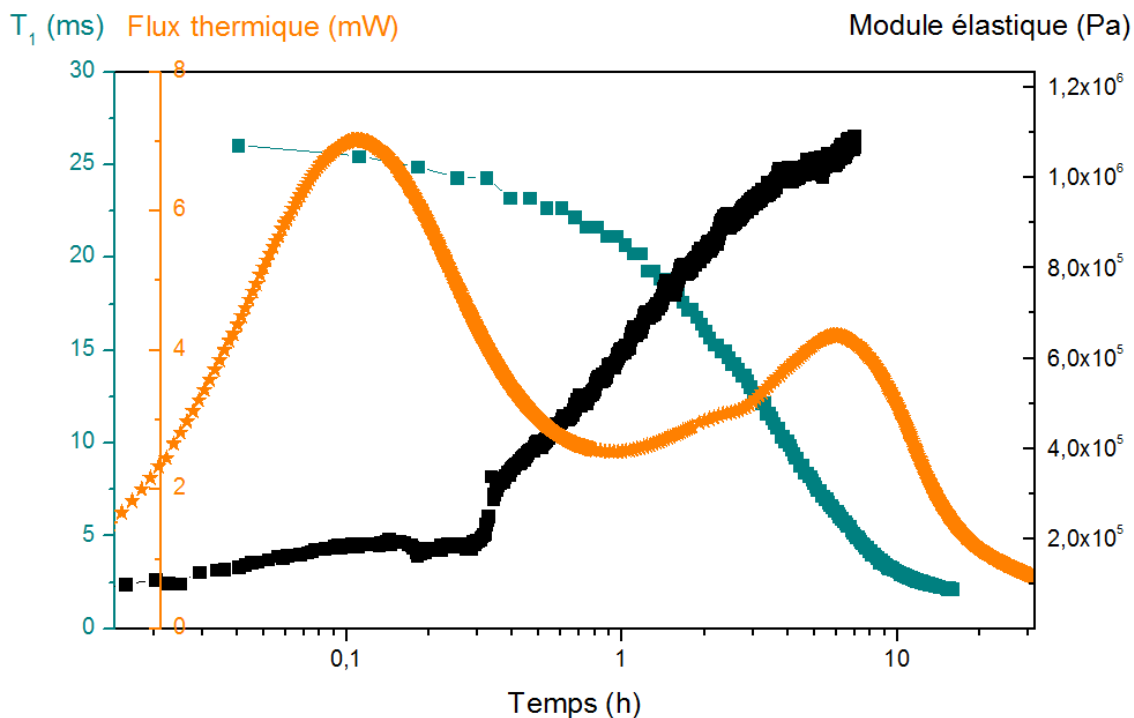


Figure 3.26 – Mesures de module élastique d’une pâte de chaux de fraction solide massique 0,5 en chaux et en ciment, et de rapport eau sur solide de 0,71. Evolution du flux thermique dégagé par le système mesurée par calorimétrie pour 1g de ciment, du T_1 mesuré par RMN (en bleu) et du module élastique mesuré par rhéométrie (en noir).

présente un unique pic. Cela peut paraître surprenant au premier abord car le ciment et la chaux présentent chacun un pic unique également, mais à des valeurs très différentes (environ 25 ms dans le cas du ciment et 140 ms dans le cas de la chaux). On aurait donc pu s’attendre à voir apparaître deux pics. Or ce n’est pas le cas, probablement car à une échelle locale, la structure est nouvelle et composée d’un mélange des deux types de particules, avec une nouvelle taille de pore caractéristique. Une fois encore, on peut observer que le T_1 correspondant au maximum du pic, dont la valeur initiale est du même ordre de grandeur que celle du ciment, diminue au cours du temps.

Par ailleurs, les mesures de fluage en rhéométrie montrent la présence des deux mêmes structures que dans la pâte de ciment, aux mêmes déformations critiques. Nous mesurons donc le module élastique au cours de la prise par oscillations.

Un résumé des trois mesures est présenté figure 3.26, pour des pâtes de ciment contenant de la chaux et du ciment en même proportion massique. On peut noter que les périodes distinctes observées dans le cas du ciment ne sont plus visibles. Pendant les

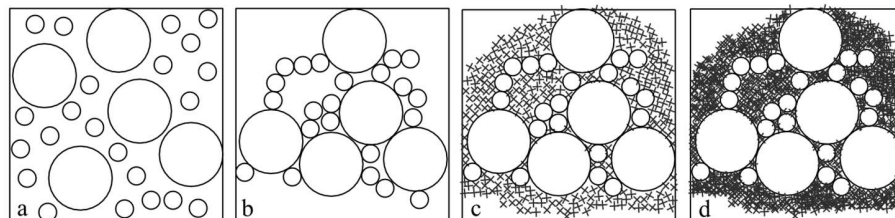


Figure 3.27 – Représentation schématique des différentes étapes de l'évolution de la structure d'une pâte de ciment-chaux au cours de la prise : (a) juste après la préparation, (b) après agrégation des particules colloïdales, (c) et (d) précipitation d'hydrates remplissant progressivement les pores. Les cercles représentent les particules de ciment (grands) et de chaux (petits), et les croix noires représentent les hydrates formés. Nous avons choisi de ne pas représenter la dissolution des grains.

premières minutes, on observe une légère diminution de T_1 , qui se poursuit par une décroissance continue jusqu'à la fin de la mesure. Le module élastique augmente dans un premier temps légèrement, puis brusquement autour de 20 min. L'augmentation se poursuit plus nettement jusqu'à 4 heures et semble ensuite ralentir. Le flux thermique n'évolue pas aussi clairement que pour la pâte de ciment : le premier pic est moins marqué, puis on voit apparaître une sorte de plateau autour d'une valeur plus élevée que lors de la période dormante du ciment, et finalement il augmente légèrement puis diminue pour former un second pic. On peut en conclure que des réactions globalement exothermiques ont lieu pendant toute la durée de la mesure, et non plus seulement à deux moments spécifiques comme dans le cas du ciment. On peut également noter qu'un épaulement apparaît autour de deux heures sur le second pic observé en calorimétrie isotherme.

Le fait qu'il n'y ait plus de période où l'activité d'hydratation est réduite signifie qu'il n'y a plus de période pendant laquelle peu d'hydrates se forment. L'évolution de T_1 montre que la structure poreuse évolue dès le début, et le module élastique augmente pendant toute la mesure. On peut en conclure qu'en présence de chaux, les hydrates précipitent directement dans les pores du matériau. Finalement, si on veut représenter ces étapes schématiquement (figure 3.27), seule la première phase est similaire à celle de la prise du ciment, lorsque les interactions entre grains conduisent à leur agrégation et à la formation d'un réseau de percolation. Immédiatement après, la formation d'hydrates commence dans les pores et s'intensifient au cours du temps, conduisant à une diminution de la taille des pores et un renforcement mécanique de la structure.

Pour expliquer ces effets, nous considérons le fait que les particules de chaux sont plus petites que celles du ciment (environ trois fois), ce qui leur permet de remplir les pores entre les particules de ciment. Dans ce cas, on peut imaginer que les CSH précipitent sur les grains de chaux, dans les pores entre particules de ciment. Par ailleurs, la chaux, qui

a une surface spécifique beaucoup plus élevée que celle du ciment augmente la surface disponible pour la précipitation des hydrates par rapport à une simple pâte de ciment.

Ces résultats rappellent fortement les résultats obtenus par Thomas [31] avec les germes de CSH. Ces germes provoquent une accélération de la réaction due au fait que, dans ces conditions, les hydrates peuvent précipiter directement dans les pores de la pâte de ciment, sur les germes. On obtient donc une précipitation plus homogène dans la pâte. Son hypothèse a été confirmée par des simulations numériques montrant qu'une précipitation à la fois à la surface des grains anhydres et dans les pores provoque la formation d'un double pic ou d'un épaulement qu'il observe également en calorimétrie isotherme. L'épaulement que nous observons en calorimétrie isotherme pourrait donc confirmer l'hypothèse d'une précipitation d'hydrates à la surface des grains de chaux, dans les pores.

3.3.3 Influence de la concentration en chaux

Pour quantifier l'influence de la concentration en chaux, nous avons étudié plusieurs pâtes contenant différentes fractions volumiques de chaux (par rapport au volume de solide), et en maintenant la fraction solide totale constante ($\phi=37,5\%$). Les mesures de T_1 pendant la prise de ces pâtes ont une évolution similaire à celle des pâtes de ciment-chaux présentées précédemment, avec un temps de relaxation qui décroît pendant toute la durée de la mesure (figure 3.28). Dans tous les cas, on observe une accélération de l'hydratation due à la présence de chaux.

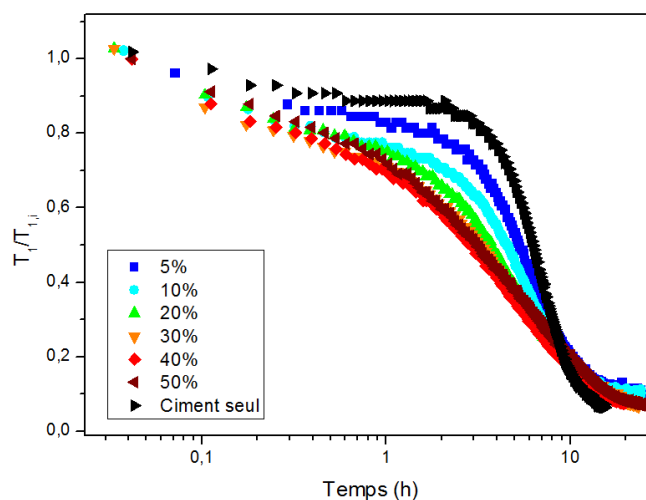


Figure 3.28 – Evolution de la structure poreuse (T_1) de plusieurs mélanges ciment-chaux contenant différentes fractions volumiques de chaux sur solide, pour une fraction volumique solide totale constante ($\phi=37,5\%$). Les valeurs de T_1 ont été divisées par la valeur du temps de relaxation initial mesuré à 0,01 s.

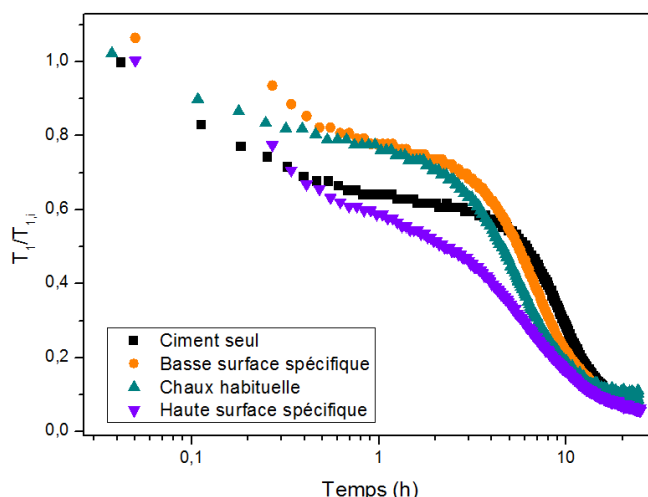


Figure 3.29 – Evolution de la structure poreuse (T_1) de plusieurs mélanges ciment-chaux de même fraction solide ($\phi=37,5$ %) pour des chaux de différentes surfaces spécifiques comparées à une pâte de ciment.

Comme la taille de pores évolue selon la granularité du mélange, le temps de relaxation évolue avec la quantité de chaux dans le matériau. Pour comparer les évolutions relatives des différents systèmes, nous avons donc divisé T_1 par $T_{1,i}$, sa valeur initiale. En comparant toutes les concentrations, nous constatons que l'effet accélérateur de la chaux observé précédemment semble augmenter avec la fraction de chaux. En revanche, cet effet n'est plus visible au delà d'une fraction de chaux de 30 %. Pour des fractions supérieures, les courbes se superposent ce qui suggère un effet de saturation au delà d'une certaine quantité.

3.3.4 Influence de la surface spécifique de la chaux

Afin de valider notre hypothèse selon laquelle la présence de chaux apporte une surface supplémentaire à la précipitation des hydrates, il est intéressant de regarder l'effet de chaux de différentes surfaces spécifiques. Dans ce but, nous avons sélectionné 2 chaux issues du même calcaire que notre chaux habituelle ($15,1 \text{ m}^2/\text{g}$), mais dont l'une a une surface spécifique plus élevée ($35 \text{ m}^2/\text{g}$) et l'autre plus faible ($4,7 \text{ m}^2/\text{g}$). Comme précédemment, les courbes ont été divisées par la valeur initiale de T_1 pour être comparées.

Le seul effet réellement visible est l'accélération de l'hydratation provoquée par la présence de la chaux à haute surface spécifique. Cependant, les différentes surfaces spécifiques des chaux sont obtenues par des méthodes de production différentes, il est donc impossible de savoir si leurs propriétés de surface sont identiques. Dans ces conditions, il est impossible de comparer ces différentes chaux. Il faudrait, pour confirmer notre hypothèse,

réaliser l'expérience avec des chaux aux propriétés de surface parfaitement identiques et dont seule la valeur de la surface spécifique diffère.

3.4 Effet de la présence de chanvre sur la prise

Le début de ce chapitre nous a permis de mieux comprendre les évolutions de structure et les évolutions mécaniques des mélanges ciment-chaux. Dans cette dernière partie, nous nous rapprochons des conditions réelles de prise de ces matériaux dans le béton de chanvre en les mettant en présence d'extractibles et de morceaux de chènevotte.

Il est important de noter que ces résultats sont valables sur notre chanvre, mais que les extractibles et leurs effets peuvent varier d'un chanvre à l'autre, selon les conditions de croissance, de récolte et de conservation.

3.4.1 Effet des extractibles sur la prise

Comme nous l'avons vu (partie 1.4), la cellulose peut se dégrader en milieu alcalin pour former des molécules extractibles susceptibles de gêner la prise du ciment. Dans un premier temps, nous regardons les effets de différents extractibles sur la prise d'une pâte de ciment.

Pour cela, le chanvre est trempé pendant plusieurs heures soit dans de l'eau pure, soit dans une solution concentrée en ions Ca^{2+} en excès de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, soit dans un équivalent de solution interstitielle de ciment fabriqué en laissant un excès de ciment anhydre au fond de la solution. Lorsque le chanvre a suffisamment trempé, le mélange est filtré et l'eau contenant les extractibles est utilisée comme eau de gâchage.

3.4.1.1 Concentrations des solutions d'extractibles

Pour connaître la concentration en extractibles de nos eaux de gâchage, nous avons réalisé pour chacun un extrait sec, c'est-à-dire que nous avons prélevé une partie de cette solution et en avons évaporé l'eau en la plaçant à 60°C .

Dans le cas d'extractibles issus du trempage de chanvre dans de l'eau pure, la concentration correspond à la masse de solide restante divisée par la masse de solution initiale. Dans ce cas, en plongeant environ 25g de chanvre dans 1L d'eau, nous avons obtenu un rapport de 0,07%.

Pour les extractibles plongés dans les solutions saturées en ciment et en chaux, il faut tenir compte des espèces qui précipitent en solution lorsque l'eau s'évapore et que la concentration des ions en solution augmente. Pour cela nous comparons les solutions saturées contenant des extractibles à une solution similaire sans extractibles, également

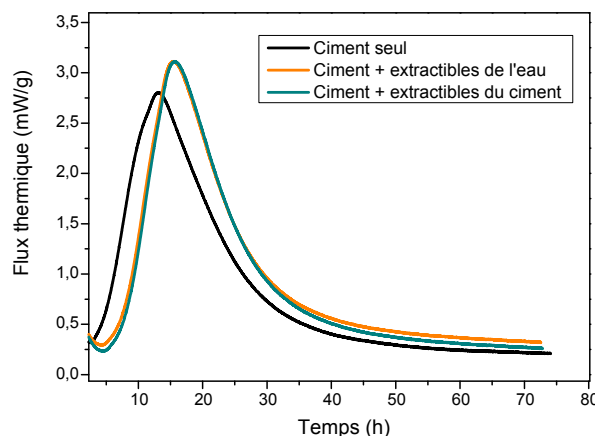


Figure 3.30 – Suivi par calorimétrie isotherme d’une pâte de ciment faite avec de l’eau pure et de pâtes de ciment faites avec de l’eau issue du trempage de chanvre dans de l’eau et dans une solution interstitielle de ciment.

placée à 60°C pour évaporer l’eau. Cependant les résultats de cette expérience n’ont pas été concluants car nous avons obtenu des concentrations en extractibles négatives. Ceci peut être dû au fait que les concentrations en extractibles ou en ions sont modifiées, ou que la précipitation des ions en solution ne se fait pas de la même manière en présence d’extractibles. De plus, étant données les faibles masses mises en jeu, notre balance est peut-être trop peu précise pour mesurer les masses exactes. Cependant, on peut retenir que le protocole utilisé pour faire ces solutions d’extractibles est le même que pour la solution d’extractibles dans l’eau à la différence que l’on ajoute un excès de ciment ou un excès de chaux dans l’eau.

3.4.1.2 Effet des extractibles sur la réactivité de la pâte de ciment

Dans un premier temps, nous étudions l’effet de la présence d’extractibles issus de chanvre trempé dans l’eau et trempé dans une solution de ciment sur la prise d’une pâte de ciment par calorimétrie isotherme. Dans ce cas, le chanvre est trempé environ 24 h pour fabriquer les solutions d’extractibles. Figure 3.30, on peut voir que les extractibles, quels qu’ils soient, induisent un retard de prise du ciment.

En effet, l’accélération de l’hydratation a lieu plus tard (avec environ 4 heures de retard pour les mélanges avec extractibles comparés à la pâte de ciment classique), même si la vitesse d’hydratation maximale atteinte est plus élevée dans le cas de mélanges contenant des extractibles. Pour la suite, nous avons choisi de nous intéresser aux extractibles issus du trempage du chanvre dans une eau saturée en chaux ou dans une solution interstitielle de ciment pour se rapprocher des conditions du liant dans le béton de chanvre.

Des mesures de suivi de prise ont été réalisées par RMN afin de suivre les évolutions

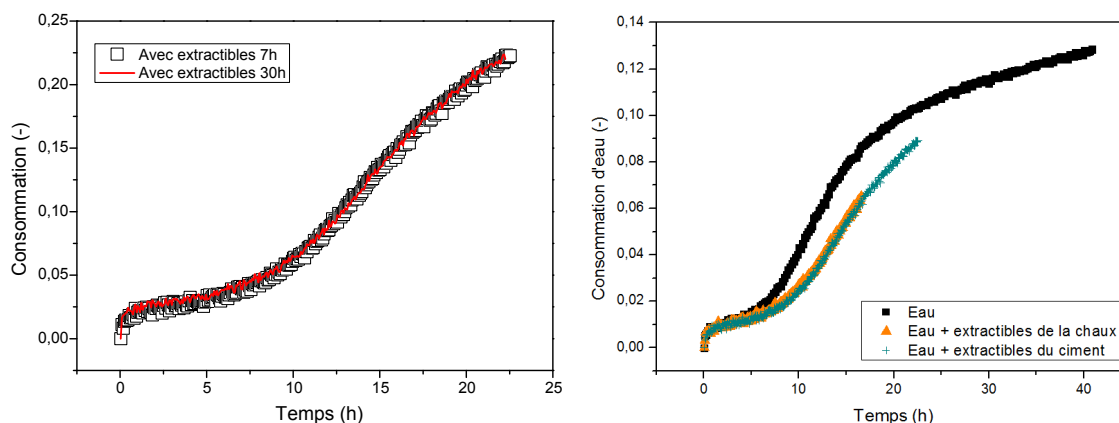


Figure 3.31 – A gauche : évolution de la consommation d’eau dans une pâte de ciment contenant des extractibles issus du trempage du chanvre dans une solution interstitielle de ciment pendant 7h ou 30h. A droite : évolution de la consommation d’eau dans une pâte de ciment contenant de l’eau pure, des extractibles issus d’une solution saturée en chaux ou d’une solution interstitielle de ciment.

d’eau consommée et de taille de pores au cours du temps. Pour chaque type d’extraction, l’eau contenant les extractibles a été prélevée à deux moments différents : une fois après 7h de trempage, et une fois après 30h. Comme on peut le voir à gauche dans la figure 3.31, pour le cas des extractibles issus d’une solution interstitielle de ciment, les courbes de consommation d’eau obtenues pour des trempages de 7h et 30h sont superposables. Cela signifie donc qu’il n’y a pas d’évolution supplémentaire visible lorsque le chanvre trempe pendant 30h. Cela a aussi été vérifié dans le cas du chanvre trempé dans l’eau seule et du chanvre trempé dans une solution saturée en chaux. Pour la suite, nous comparons les courbes des suivis de prises en présence des différents extractibles obtenus après 7h de trempage.

Sur la figure de droite de la figure 3.31, nous comparons la consommation d’eau dans la pâte de ciment classique avec la consommation d’eau dans les pâtes contenant des extractibles issus de la solution saturée en chaux et en ciment. Le résultat montre que la consommation d’eau en présence d’extractibles est la même quels que soient les extractibles, et qu’elle est plus faible que dans la pâte de ciment.

Les deux exemples précédents nous permettent d’observer l’effet retardant des extractibles sur la prise du ciment déjà évoqués dans la littérature (voir partie 1.4).

3.4.1.3 Effet des extractibles sur la structure poreuse de la pâte de ciment

Connaissant l’effet des extractibles sur l’hydratation du ciment, nous nous intéressons à l’évolution de la structure poreuse d’une pâte de ciment au cours de la prise. En effet,

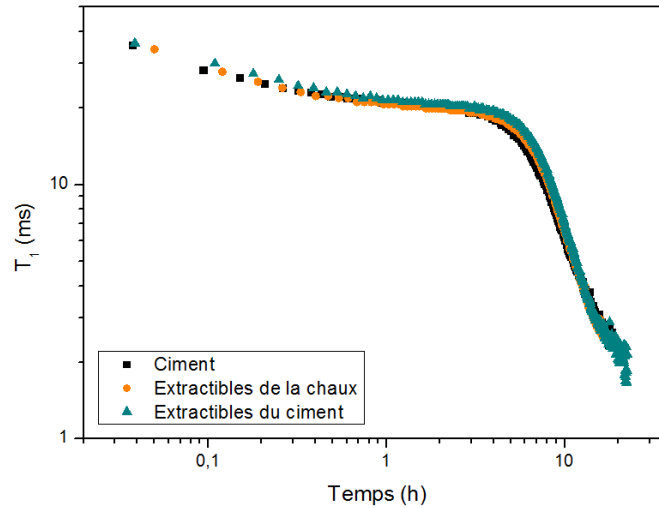


Figure 3.32 – Evolution du T_1 d'une pâte de ciment contenant de l'eau pure, ou des extractibles issus d'une solution saturée en chaux ou d'une solution interstitielle de ciment.

le retard de prise induit par la présence d'extractibles a déjà été observé, mais l'évolution de la structure poreuse de la pâte de ciment au cours de la prise n'est pas connue. Figure 3.32, nous comparons l'évolution des structures poreuses des pâtes de ciment contenant des extractibles issus de solutions saturées en chaux ou de solutions saturées en ciment à l'évolution de la structure poreuse d'une pâte de ciment classique. Ces données sont issues des mêmes mesures que les consommations d'eau pour différents mélanges présentées figure 3.31.

Sur ces courbes, on peut observer que l'évolution de la structure poreuse de la pâte de ciment n'est pas modifiée par la présence d'extractibles pendant la prise. En effet, les trois courbes se superposent. Il semble donc que malgré un retard de l'hydratation et une consommation d'eau inférieure en présence d'extractibles, l'évolution de la structure poreuse mesurée par RMN ne soit pas modifiée.

3.4.2 Effet de la présence de chanvre dans la pâte de ciment

Les expériences précédentes mettant en jeu une eau de gâchage contenant des extractibles du chanvre permettent de s'approcher des conditions réelles de la prise du ciment dans le béton de chanvre. Cependant, modifier l'eau de gâchage de cette manière ne permet que d'apporter un certain nombre de molécules extraites. Or, on a vu, partie 1.4, que par exemple dans le cas du gluconate, l'accélération de l'hydratation a lieu une fois que les molécules de sucres ont été incorporées aux hydrates et que les hydrates peuvent croître par dessus. En revanche, dans le cas d'un apport de sucres constant, l'hydratation reste bloquée. Dans le cas précédent, nous nous limitons à un apport d'extractibles en quantité réduite, ce qui n'est peut-être pas le cas dans le béton de chanvre.

Dans cette partie, nous comparons la réactivité de plusieurs échantillons :

- une pâte de ciment classique de référence,
- une pâte de ciment mise en contact avec un fritté de billes de verre présenté dans le chapitre 5 et qui a été utilisé dans le but de comprendre les transferts d'eau entre la pâte de ciment et un milieu poreux modèle. Il nous permet de représenter un équivalent de particule de chanvre qui ne contient pas de molécules extractibles. Il est initialement introduit sec, et absorbe rapidement de l'eau à la pâte de ciment. Il s'agit de voir comment le ciment s'hydrate si on lui retire de l'eau.
- un béton constitué de particules de chanvre dans une pâte de ciment.

Le béton constitué de pâte de ciment et de chanvre a été fabriqué en préparant une pâte de ciment à $E/C = 0,5$ et en gardant les mêmes proportions massiques en liant (solide+eau) et chanvre que le béton de référence présenté chapitre 5. Ensuite, seule la quantité d'eau est modifiée pour faire des bétons à E/C inférieurs ou supérieurs.

3.4.2.1 Comparaison fritté et chanvre

Dans un premier temps, nous suivons la prise du ciment en présence du fritté d'une part et de chanvre d'autre part, et nous les comparons à notre pâte de ciment de référence.

Nous représentons les consommations d'eau par le ciment au cours du temps dans ces trois configurations, figure 3.33. Nous pouvons observer que cette consommation d'eau est différente selon les échantillons. La consommation d'eau dans le fritté est assez similaire à celle du ciment seul, mais légèrement plus faible. Cependant, l'hydratation du ciment a bien lieu. En revanche, dans le cas du mélange ciment + chanvre, on peut voir que la consommation d'eau est très faible tout au long de la mesure, ce qui signifie que le ciment ne s'hydrate pas.

Comme nous le verrons au chapitre 5, dès sa mise en contact avec la pâte de ciment, le fritté absorbe de l'eau jusqu'à se saturer. En conséquence, l'eau disponible pour le ciment diminue, mais l'hydratation a lieu malgré tout. Cette mesure suggère donc que le farinage est plus probablement dû à la présence d'extractibles dans la pâte de liant qui empêchent le ciment de prendre qu'à la compétition pour l'eau qui peut avoir lieu entre le ciment qui s'hydrate et le chanvre, très hydrophile.

3.4.2.2 Effet de la quantité d'eau

Dans les cas de farinage, la quantité d'eau utilisée pour la fabrication du béton semble être un problème critique. Une grande quantité d'eau ne serait pas favorable à la prise du ciment. Dans cette partie, nous regardons donc l'effet de la quantité d'eau sur la consommation d'eau du ciment.

Figure 3.34, on peut voir que quel que soit le E/C utilisé lors de la mise en place du béton de ciment et chanvre, la l'hydratation n'a pas lieu. Cependant, toutes les concentra-

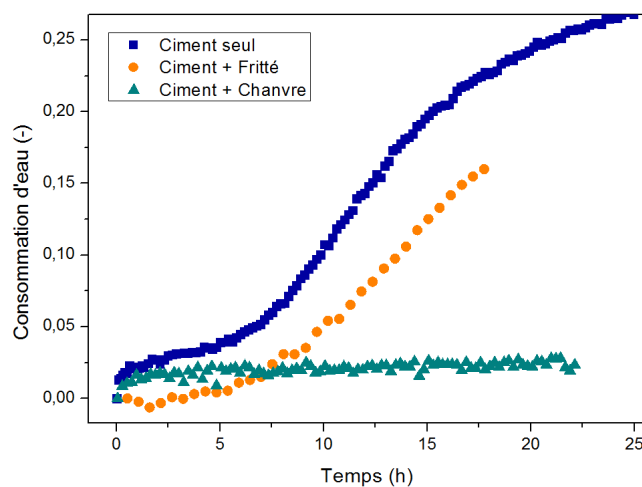


Figure 3.33 – Evolution de la consommation d’eau dans des mélanges fritté-pâte de ciment et chanvre-pâte de ciment comparés à une pâte de ciment seule. Dans tous les cas, $E/C = 0,4$

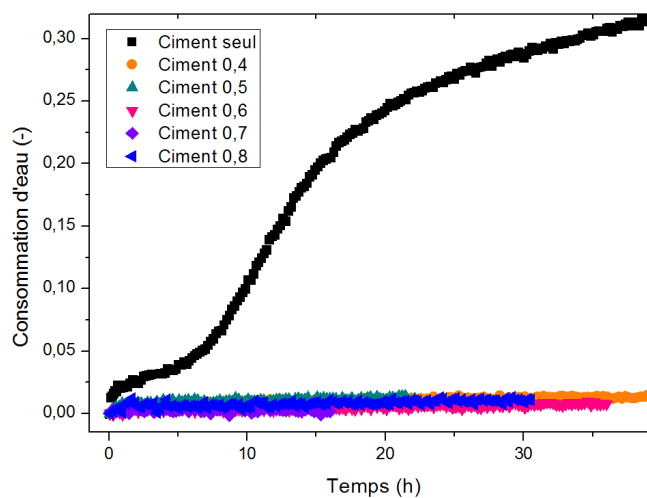


Figure 3.34 – Evolution de la consommation d’eau dans différents mélanges ciment-chanvre comparés à la consommation d’eau dans une pâte de ciment de $E/C = 0,4$.

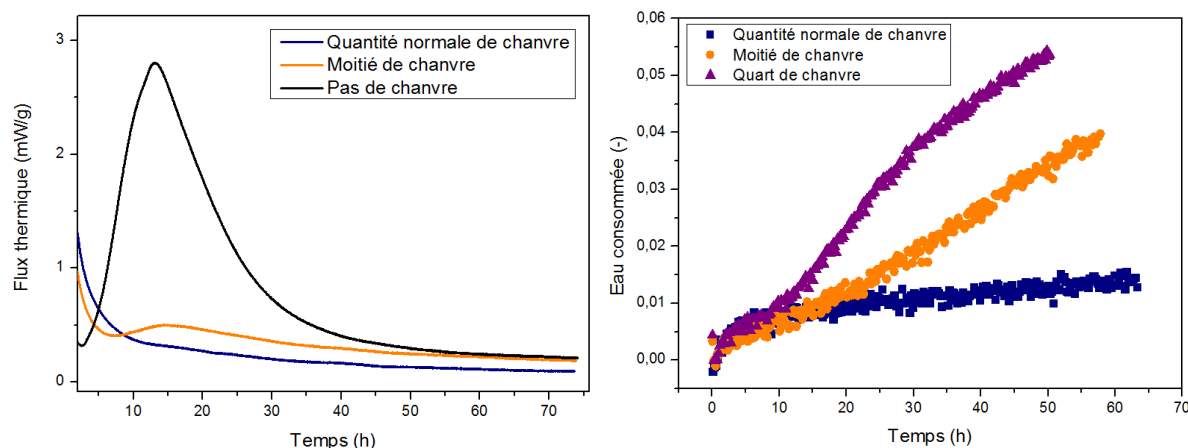


Figure 3.35 – Evolution de la consommation d’eau dans des mélanges ciment+chanvre contenant différentes quantités de chanvre

tions en eau des bétons sont supérieures à la précédente, dont on a vu qu’elle ne permettait pas au ciment de s’hydrater. Cela semble donc cohérent avec le fait que le farinage est plus fréquent en présence d’un excès d’eau. Mais la mise en place d’un béton dont le liant est une pâte de ciment plus concentrée que $E/C = 0,4$ devient difficile. Nous n’avons donc pas pu tester des quantités d’eau inférieures.

3.4.2.3 Effet de la quantité de chanvre

Afin d’estimer l’effet de la présence de particules de chènevotte sur la prise du ciment, nous faisons varier la quantité de chanvre dans les mélanges ciment-chaux. Le mélange de référence est le mélange de $E/C = 0,5$ présenté dans la partie précédente. Ce mélange représente la quantité "normale" de chanvre, qui a un aspect similaire à une formulation "mur" de béton de chanvre. Pour faire varier la quantité de chanvre, nous réalisons le même mélange en divisant la masse de chènevotte par 2 pour un mélange, et par 4 pour un autre mélange.

Les résultats de ces expériences sont présentés figure 3.35. Nous réalisons deux types de mesures sur ces échantillons.

A gauche de la figure, nous mesurons l’évolution du flux thermique par calorimétrie isotherme pour les mélanges ciment-chaux contenant la quantité de référence de chanvre et la moitié de cette quantité, et comparés à la prise d’une pâte de ciment. Sur ces courbes, nous pouvons observer que pour le mélange contenant la plus grande quantité de chanvre, le flux thermique est très faible après le premier pic exothermique. Cela signifie que peu d’hydrates se forment, ce qui confirme les faibles consommations d’eau obtenues précédemment. En revanche, pour le mélange contenant la moitié de masse de chènevotte, on remarque un pic exothermique autour de 15h qui témoigne d’une hydratation plus avancée que dans le cas précédent.

La deuxième mesure que nous réalisons est un suivi de consommation d'eau par RMN (figure de droite sur la figure 3.35). Pour cette mesure, nous suivons trois mélanges ciment-chanvre contenant soit la quantité de chanvre de référence, soit la moitié, soit le quart. Les résultats montrent que la consommation d'eau est la même pendant les 5 premières heures dans tous les mélanges. Cependant, par la suite, les évolutions sont différentes. Le mélange contenant beaucoup de chanvre n'évolue plus, alors que le mélange contenant le moins de chanvre s'hydrate en faisant apparaître une accélération de l'hydratation similaire à celle du ciment. Le taux d'hydratation après 40h atteint 0,04, ce qui est beaucoup plus faible que dans le cas du ciment (0,3 après 40h). L'hydratation a donc lieu, mais elle est gênée par la présence du chanvre. Le mélange contenant la moitié de la masse chanvre de référence est intermédiaire aux deux autres. La consommation d'eau augmente de manière constante, sans faire apparaître d'accélération.

Les mesures de calorimétrie et de RMN semblent indiquer que la présence physique des particules de chanvre a des conséquences sur l'hydratation du ciment. En effet, la présence d'extractibles ralentit l'hydratation, mais la présence de chènevotte peut complètement inhiber la réaction dans certains cas. On peut donc supposer qu'en présence de chènevotte, la lixiviation des particules de chanvre induit un apport continu d'extractibles dans la pâte de ciment. Dans ce cas, l'hydratation est continuellement retardée et n'a pas lieu. En revanche, lorsque la masse de chènevotte dans le mélange est plus faible, il semble que l'apport d'extractibles soit suffisamment réduit pour que le ciment puisse s'hydrater.

L'eau joue un rôle primordial dans ces mécanismes puisqu'elle est le vecteur de transport des extractibles du chanvre vers le liant. Il est donc essentiel de comprendre les transferts qui ont lieu au cours de la prise.

3.4.3 Effet de la présence de chaux

Il a été suggéré par Diquelou [12] que l'ajout de chaux dans un mélange de ciment et de chanvre améliore l'hydratation du ciment. Cependant, il a réalisé des essais de résistance en compression, et comme il le souligne, les paramètres qui varient sont trop nombreux pour permettre une comparaison précise des différents liant testés. Son essai semble néanmoins montrer un réel effet de la chaux sur la prise du ciment en présence de chanvre.

Afin de mieux comprendre cet effet, nous nous intéressons à l'évolution de la consommation d'eau dans des mélanges ciment-chanvre auxquels nous ajoutons de la chaux. Nous reprenons le mélange précédent constitué d'une pâte de ciment de $E/C = 0,5$ et d'un quart de la masse de chanvre "normale". Nous ajoutons de la chaux à ce mélange afin de conserver le rapport entre chanvre et ciment. Ainsi, nous augmentons la concentration solide en nous assurant que la maniabilité permet un bon mélange du béton de chanvre. Nous ajoutons 5 et 10 % de masse de chaux par rapport à la masse de ciment.

Figure 3.36, nous représentons la consommation d'eau pendant la cure du ciment dans

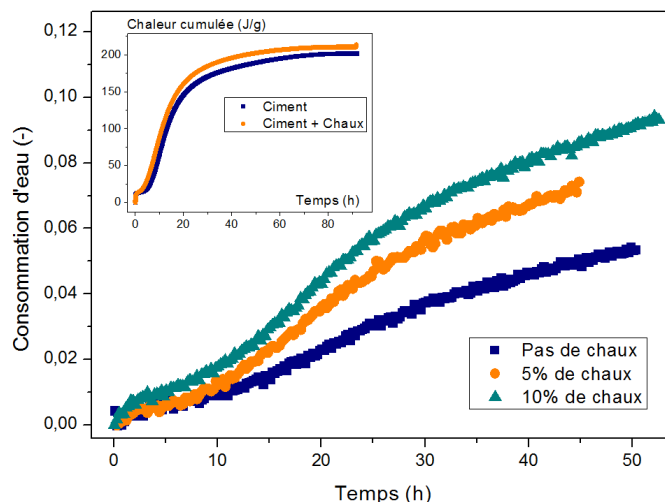


Figure 3.36 – Evolution de la consommation d’eau dans le mélange ciment+chanvre contenant 1/4 de la quantité de chanvre normale, lorsque l’on ajoute de la chaux. En insert : évolution de la chaleur cumulée, proportionnelle à la consommation d’eau pour une pâte de ciment et une pâte de ciment et chaux contenant 11 % de chaux en volume.

le mélange ciment-chaux, seul et en présence de 5 et 10 % de chaux. On observe que plus le taux de chaux augmente, plus la consommation d’eau augmente. En présence de chaux l’hydratation du ciment est donc favorisée. Nous avons vu dans ce chapitre que la chaux a un effet sur la prise du ciment. Cet effet modifie légèrement les taux d’hydratation pendant les premières heures (insert de la figure 3.36), mais ne peut pas être à l’origine des variations de consommations d’eau observées dans nos mélanges contenant du chanvre. L’effet que nous observons dans les mélanges ciment-chaux est plus probablement dû à la surface supplémentaire que représente la chaux et sur laquelle peuvent s’adsorber les extractibles. De cette manière, les extractibles adsorbés sur la chaux ne participent pas à l’inhibition de la prise du ciment, et la fraction de molécules organiques adsorbées à la surface des particules de ciment diminue. Par ailleurs, étant donnée la haute surface spécifique de la chaux, il est possible que les extractibles s’adsorbent préférentiellement sur les particules de chaux que sur les particules de ciment.

3.5 Conclusion

Comme nous avons pu le voir, la RMN et la mesure du module élastique par rhéométrie donnent deux informations complémentaires qui, associées à la calorimétrie isotherme, permettent de mieux comprendre les étapes de la prise du ciment. Ces deux méthodes nous ont également permis de constater que des évolutions aussi bien structurales que mécaniques, ont lieu dans la pâte de chaux pendant les premières heures suivant sa mise

en place.

Connaissant nos deux matériaux, nous avons pu étudier l'effet de la chaux sur la prise du ciment. Nous avons pu constater que la chaux agit comme un accélérateur de prise pour le ciment. Sachant que les concentrations en solution ne sont que très peu modifiées par la présence de chaux, nous en avons déduit que cet effet accélérateur est dû à la présence physique de la chaux, et donc probablement à la surface supplémentaire qu'elle représente pour la précipitation des hydrates.

Dans une dernière partie, nous avons pu constater les modification d'hydratation importantes du ciment induites par la présence d'extractibles dans la pâte, et plus particulièrement d'une particule de chanvre, qui représente un apport continu d'extractibles. Nous avons également observé que la présence de chaux permet d'atteindre un taux d'hydratation du ciment plus élevé. Nous expliquons cet effet par le fait qu'en présence de chaux, les extractibles s'adsorbent sur les particules de chaux en plus des particules de ciment.

Chapitre 4

Transferts d'eau dans la chènevotte

Contents

4.1	Mesures par pesées	124
4.2	Suivi par RMN	128
4.2.1	Distribution de temps de relaxation dans le chanvre	128
4.2.2	Suivi d'imbibition par la séquence d'Inversion-Récupération (IR)	128
4.2.3	Suivi d'imbibition par la séquence CPMG à τ variable	132
4.2.4	Comparaison avec les mesures de pesée	133
4.3	Micro IRM Très Haut Champ	134
4.3.1	Protocole expérimental	134
4.3.2	Observations	135
4.3.2.1	Premières mesures	136
4.3.2.2	Evolution d'une tranche au cours du temps	137
4.3.2.3	Uniformité de la pénétration d'eau	138
4.3.2.4	Comparaison des deux séquences	138
4.4	Gonflement	140
4.5	Imbibitions successives	141
4.5.1	Par RMN	141
4.5.2	Par pesée	143
4.5.3	Observation des modifications de structures induites par l'imbibition	144
4.6	Comparaison avec la méthode de pesée après centrifugation	145
4.7	Comparaison avec la paille et le miscanthus	146
4.8	Conclusion	147

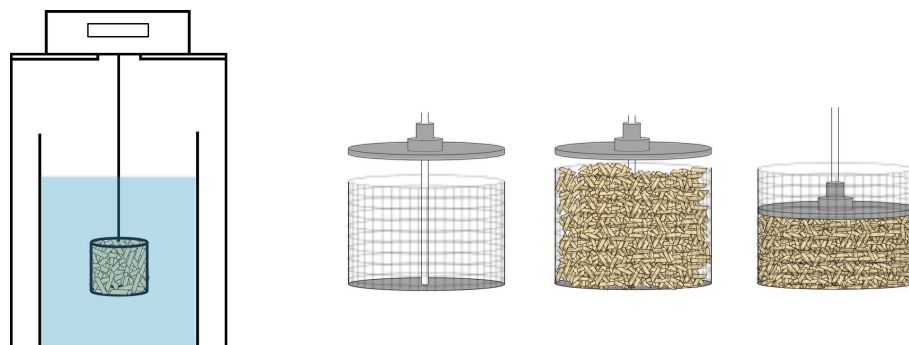


Figure 4.1 – Schéma du montage de pesée en immersion d'un échantillon de chanvre contenu dans une cage, et de la mise en place du chanvre dans la cage.

Le chanvre est un matériau poreux et hydrophile qui s'imbibe rapidement en présence d'eau. Dans cette partie, l'objectif est de trouver de nouvelles méthodes qui permettent de suivre l'imbibition du chanvre en excès d'eau. En effet, la méthode classique consiste à plonger un échantillon de chanvre dans l'eau pendant un certain temps et à le peser. Dans ce cas, on pèse également une grande quantité d'eau située entre les particules de chènevotte. Pour retirer cette eau, une seconde méthode consiste à centrifuger l'échantillon avant la pesée. Cependant, cette centrifugation ne permet pas de contrôler l'eau qui est retirée de l'échantillon.

Pour éviter ces problèmes, nous utiliserons une méthode de pesée en continu d'un échantillon immergé. Afin de compléter cette mesure, nous réaliserons également des suivis d'imbibition par RMN. Enfin, pour mieux visualiser comment l'eau pénètre dans une particule de chènevotte, nous suivrons une imbibition par micro IRM.

Nous étudierons ensuite les modifications de structure induite par cette imbibition ainsi que les conséquences sur les imbibitions suivantes.

4.1 Mesures par pesées

Pour cette mesure, le chanvre est placé dans une cage grillagée d'environ 8 cm de diamètre, dont le couvercle est vissé, et qui est ensuite plongée dans l'eau (voir figure 4.1). Le tout est suspendu à une balance afin de pouvoir suivre l'évolution de la masse au cours de l'imbibition.

Il est possible de compacter plus ou moins le chanvre. Pour nos mesures, nous avons choisi de le compacter "moyennement", c'est-à-dire suffisamment pour que les particules de chanvre soient toutes en contact les unes avec les autres et qu'il n'y ait pas de particules libres, mais pas trop pour que l'air qui s'échappe du chanvre ne soit pas coincé et puisse sortir de la cage.

De cette manière, la masse mesurée augmente à mesure que l'air contenu dans le

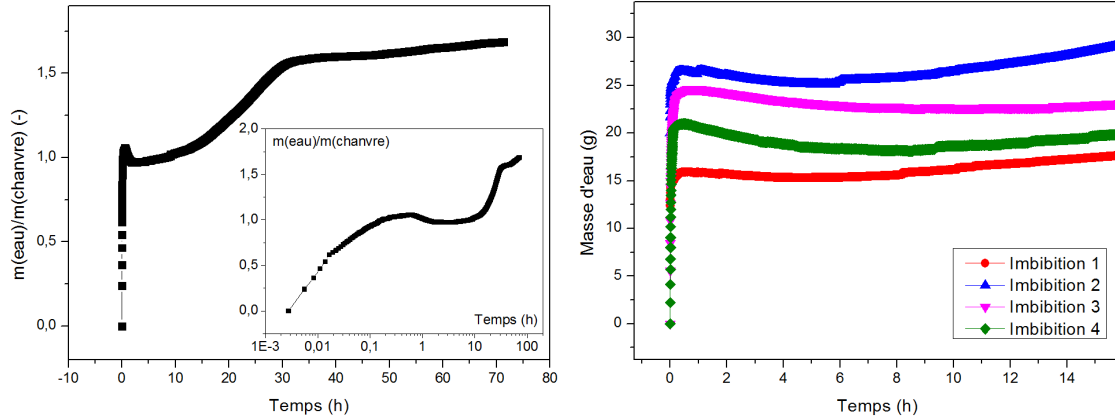


Figure 4.2 – A gauche : Suivi d’imbibition du chanvre par pesée d’un échantillon immergé. En insert, zoom sur les premières heures de la même courbe. A droite : différentes mesures de différents échantillons de chanvre.

chanvre est remplacé par de l’eau, puisque la masse M mesurée par la balance s’exprime selon l’équation 4.1.

$$M = m_{ch} - \rho V = (\rho_{ch} - \rho).V \quad (4.1)$$

où M est la masse mesurée par la balance, ρ la densité de l’eau, V le volume de l’échantillon et ρ_{ch} la densité des parois cellulaires du chanvre.

La densité de l’air étant négligeable face à la densité de l’eau, on peut en conclure que l’augmentation de masse mesurée par la balance pendant la mesure est égale à la masse d’eau entrée dans le chanvre.

Le résultat de la mesure est présenté figure 4.2. Sur cette courbe, on peut définir plusieurs parties. Dans un premier temps, pendant les trente premières minutes, on note une augmentation rapide de la quantité d’eau dans le chanvre. On observe ensuite une légère diminution de la masse mesurée pendant environ 3 heures, puis de nouveau une augmentation assez rapide de la masse jusqu’à 30 heures, et enfin une augmentation de la masse un peu plus lente. Nous nous intéressons plus particulièrement aux deux premières phases.

La première augmentation de masse est difficile à interpréter car elle correspond à la fois à la pénétration de l’eau dans le chanvre et entre les particules de chènevotte. Cependant, on peut observer que la pénétration d’eau entre les particules de chanvre, qui s’accompagne d’un départ important de bulles d’air, est rapide. Ainsi, le temps de plonger l’échantillon et de le suspendre à la balance, on estime qu’une grande partie de l’air entre les particules de chènevotte a été remplacé par de l’eau.



Figure 4.3 – Expérience d'imbibition d'un échantillon de chènevotte en réduisant l'impact de la présence de bulles d'air dans le suivi de la masse.

La diminution de masse observée ensuite est surprenante car elle signifie que la densité de l'échantillon diminue. La présence de bulles qui ne peuvent pas s'extraire du système peut expliquer la présence d'un plateau, car l'air remplacé par l'eau reste dans l'échantillon. Dans ce cas, aucune variation de masse ne peut être mesurée. Mais une diminution de la masse mesurée implique la création de bulles par le chanvre, ou l'ajout de bulles venues de l'extérieur qui viendraient se coller à l'échantillon. Il est à noter que l'expérience a été répétée 4 fois (figure 4.2) et que l'on observe toujours cette diminution, plus ou moins marquée selon les échantillons.

Pour comprendre l'impact des bulles coincées dans l'empilement de particules de chènevotte, nous réalisons la même expérience de pesée d'un échantillon de chanvre plongé dans l'eau, mais cette fois, sans possibilité pour les bulles de s'accumuler. Nous avons mis en place un dispositif pour lequel les morceaux de chanvre sont collés sur une surface plane. Le dispositif présenté figure 4.3 remplace donc la cage précédemment utilisée. Il est suspendu à la balance de la même manière et plongé dans l'eau. Au cours de l'expérience, quelques bulles d'air restent collées à l'échantillon, mais elles sont retirées entre deux mesures de points à l'aide d'un pinceau.

De cette manière, on peut observer (figure 4.3) dans un premier temps une rapide augmentation de la masse de l'échantillon, suivie d'une légère diminution puis de nouveau d'une augmentation. La diminution de la masse mesurée est donc aussi perceptible dans un cas où les bulles sont peu présentes.

On peut également noter que le rapport de masse d'eau imbibée sur masse de chanvre après 20h est supérieur à celui obtenu lorsque la mesure est réalisée avec une plus grande quantité de chanvre. Cela peut s'expliquer par le fait que cette expérience ne permet pas de déterminer avec certitude la masse d'eau entrée dans le chanvre à cause de la présence initiale d'air entre les particules de chanvre. Par ailleurs, les morceaux choisis pour être collés sur le dispositif sont essentiellement de gros morceaux, ils ne sont donc pas représentatifs de l'ensemble des morceaux de chènevotte étudiés dans le cas précédent.

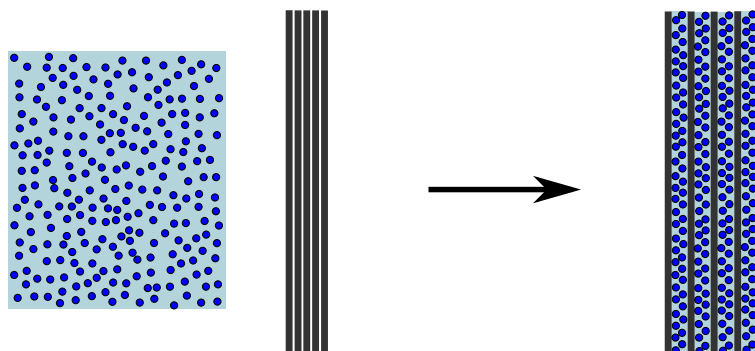


Figure 4.4 – Représentation schématique de la compression d’eau envisagée au cours de l’imbibition du chanvre. A gauche : eau libre + parois cellulaire sèche constituée de fibres de cellulose. A droite : paroi cellulaire après imbibition. Au cours de l’imbibition, les fibres s’écartent, la paroi gonfle, et on peut supposer que les molécules d’eau adsorbées sont soumises à des interactions plus fortes que lorsqu’elles sont entre elles.

Pour expliquer cette diminution, on peut essayer de mieux comprendre ce qu’il se passe lorsque l’eau pénètre dans les parois cellulaires pour se lier à la cellulose. Dans le cas du bois, très proche en structure de la chènevotte, on a vu partie 1.3 qu’après adsorption dans la paroi cellulaire, il est envisagé que l’eau soit soumise à des interactions plus fortes que lorsqu’elle est desorbée. Dans ce cas, elle serait plus dense, ce qui correspond à une compression de l’eau au cours de l’imprégnation ([55],[54]). Par ailleurs, la pénétration d’eau dans les parois n’induit pas de départ d’air puisqu’elle vient s’adsorber directement sur la cellulose et qu’elle conduit à un gonflement de la paroi (figure 4.4). On peut donc imaginer que la même chose se produit pour le chanvre. Dans ce cas, considérons le système {chanvre + eau liée}. Le chanvre garde le même volume entre l’état initial et l’état final, même si de l’eau vient s’insérer dans les parois, car le volume des polymères qui le constituent restent inchangés. En revanche, l’eau liée voit son volume modifié, dans l’hypothèse de la compaction de l’eau lors de sa pénétration dans la paroi cellulaire. Le volume de la même quantité d’eau diminue, le volume de chanvre reste inchangé, donc le volume global de notre échantillon constitué de {chanvre + eau liée} diminue. Cela peut donc expliquer la légère diminution de masse mesurée dans les premières heures.

Par la suite, lorsque les parois cellulaires sont saturées en eau, les lumen se remplissent d’eau et la masse mesurée par la balance augmente de nouveau. On peut noter que l’augmentation de la masse d’eau absorbée semble se poursuivre pendant au moins 70h.

Cette première mesure nous permet d’avoir un aperçu de la cinétique d’adsorption d’eau. Cependant, elle présente deux inconvénients majeurs. En effet, elle ne permet pas de connaître exactement la masse d’eau entrée dans le chanvre. D’une part, la pénétration

d'eau se produit dans le chanvre et entre les particules de chanvre, ce qui implique que la première augmentation de masse mesurée est le résultat de ces deux contributions. D'autre part, la mesure de la masse d'eau absorbée se fait de manière indirecte, et dépend de la densité de l'eau qui varie au cours de l'imprégnation.

4.2 Suivi par RMN

Afin de compléter les mesures de suivi par pesée, nous réalisons des suivis par RMN. Pour toutes ces mesures, l'échantillon de chènevotte est tassé au fond d'un tube RMN de 18 mm de diamètre.

4.2.1 Distribution de temps de relaxation dans le chanvre

La distribution de temps de relaxation d'un morceau de chanvre non humidifié est présentée à gauche dans la figure 4.5. Nous pouvons remarquer qu'elle présente 4 pics principaux, correspondant à de l'eau dans différents états. Pour interpréter ces différents pics, nous comparons cette distribution à celle du bois, plus étudié en RMN. Selon plusieurs auteurs, le bois présente plusieurs types d'eau détectables par RMN en mesurant le T_2 ([56],[82]) :

- l'eau de constitution, sous forme solide, correspond à des T_2 de quelques dizaines de μs ,
- l'eau liée à la paroi cellulaire a des temps de relaxation de 1 à quelques ms,
- l'eau dans les lumen est associée aux temps de relaxation de 10 à quelques centaines de ms.

En utilisant ces études, nous pouvons interpréter nos résultats de distribution de T_1 (figure 4.5). Le pic à 10 μs est attribué à l'eau de constitution, les deux pics à 0,5 et 10 ms à l'eau liée à la paroi cellulaire et le pic à 200 ms à l'eau dans les lumen.

Il est intéressant de noter que le chanvre sec est à l'origine d'une quantité de signal non négligeable, notamment car l'eau de constitution est détectable par cette séquence. Pour cette raison, nous déduisons la quantité de signal mesurée sur du chanvre sec à chaque suivi d'imbibition, afin de ne mesurer que l'eau entrée au cours du temps.

Dans le cas du chanvre préalablement imbibé (figure de droite de la figure 4.5), nous pouvons remarquer deux pics principaux, autour de 7 et 200 ms, qui correspondent à l'eau liée à la paroi et l'eau dans les cellules du chanvre respectivement.

4.2.2 Suivi d'imbibition par la séquence d'Inversion-Récupération (IR)

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.2.1, pour un T_R élevé, les mesures de T_1 peuvent être longues. Nos mesures durent 40 min, le temps de répétition ne pouvant pas être raccourci. Pour cette expérience, nous nous plaçons dans le cas d'un échantillon de

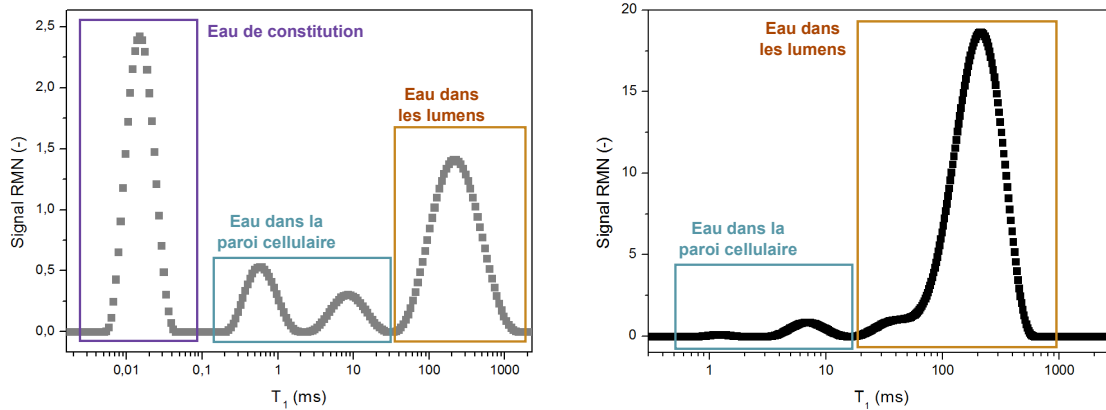


Figure 4.5 – A gauche : Distribution de temps de relaxation d'un échantillon de chanvre soumis à l'air ambiant. A droite : Distribution de temps de relaxation d'un échantillon de chanvre préalablement plongé dans l'eau. Les échelles de signal ne sont pas comparables dans ces deux figures car les séquences utilisées pour ces deux mesures sont différentes.

chanvre mis en présence d'un excès d'eau.

La distribution de temps de relaxation de ce système chanvre + eau montre deux pics, c'est-à-dire deux tailles de pores caractéristiques (figure 4.6). Le temps de relaxation le plus faible, situé autour de 300 ms correspond à l'eau du chanvre située dans les lumens, comme nous l'avons observé sur la figure 4.5. Le pic à 2000 ms est associé à de l'eau dans des pores plus grands que les lumens du chanvre qui font environ 80 μm de diamètre. Ce deuxième pic correspond donc à l'eau située entre les particules de chanvre, dans des pores de l'ordre du millimètre.

On peut voir sur la figure 4.6 l'évolution des pics correspondants au signal de l'eau dans le chanvre d'une part et de l'eau extérieure d'autre part. On remarque que les aires sous les pics semblent évoluer au cours du temps : l'aire sous le pic correspondant à l'eau extérieure diminue alors que l'aire sous le pic correspondant à l'eau dans le chanvre augmente. Afin de mieux mesurer les évolutions de signal au cours du temps, nous représentons l'aire sous chaque pic au cours de l'imbibition.

Figure 4.7, on représente l'évolution de la quantité de signal associé à chaque type de pore, proportionnelle à la quantité d'eau, dans le chanvre et à l'extérieur. On remarque que la quantité d'eau totale reste constante, ce qui est cohérent avec le fait que le tube est fermé pour éviter le séchage. De plus, cela nous montre que l'eau qui a pénétré dans le chanvre est toujours détectable par RMN, et confirme la pertinence de nos mesures et de leur exploitation en terme de quantité d'eau. On peut également remarquer que la quantité d'eau à l'extérieur du chanvre diminue au cours du temps, alors que la quantité

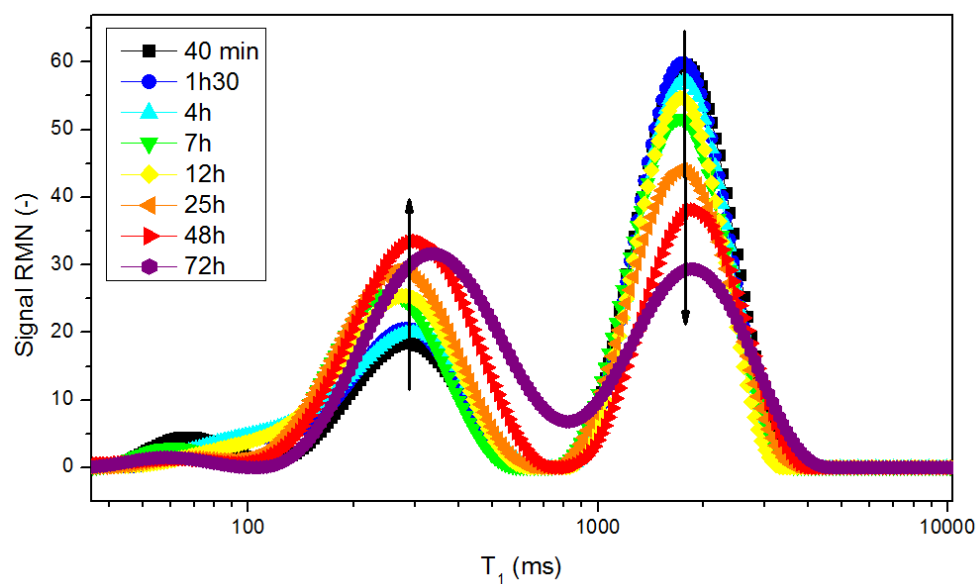


Figure 4.6 – Distribution de temps de relaxation de l'eau mesurée par la séquence d'IR au cours de l'imbibition d'un échantillon de chanvre en présence d'un excès d'eau.

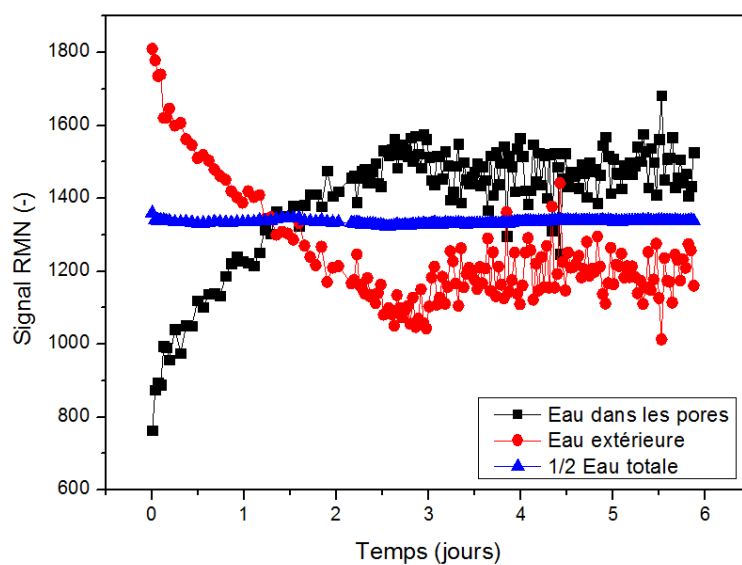


Figure 4.7 – Evolution des intensités de signal associées à l'eau dans les pores du chanvre, entre les particules de chènevotte et à la moitié de l'eau totale au cours de l'imbibition.

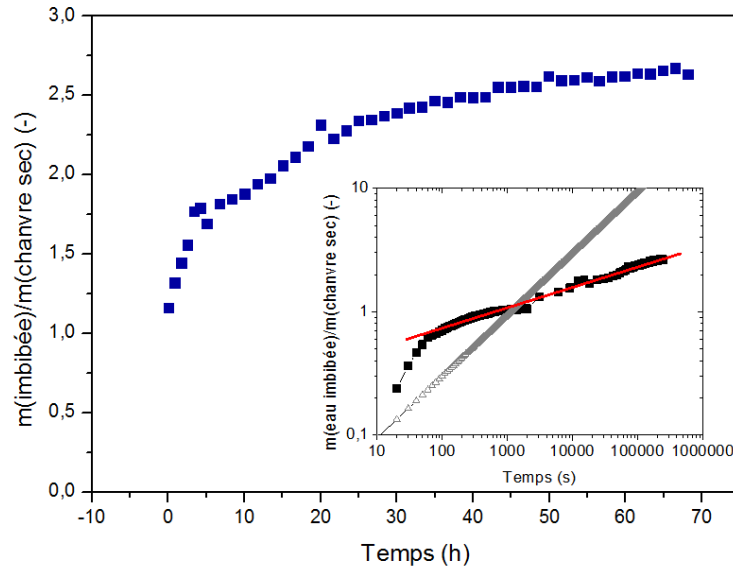


Figure 4.8 – Evolution de la masse d’eau imbibée divisée par la masse de chanvre sec au cours de l’imbibition. En insert, représentation log-log de la même courbe et comparaison à la loi de Washburn

d’eau dans le chanvre augmente. On visualise donc ici directement l’imbibition d’eau dans le chanvre, et on peut suivre sa cinétique.

On peut noter plusieurs phénomènes lors de ce suivi d’imbibition du chanvre. D’une part, au terme de la première mesure, le chanvre a déjà absorbé une grande quantité d’eau, qui représente la moitié de la quantité finale imbibée, après stabilisation. Cela n’est pas surprenant compte tenu de ses propriétés d’absorption rapide déjà connues [3], et du temps de mesure RMN, beaucoup trop long pour mesurer ce type de phénomènes. D’autre part, on peut également voir que l’imbibition se poursuit sur trois jours, avant de se stabiliser, ce qui est plus long que les mesures de suivi d’imbibition du chanvre faites classiquement, pour lesquelles on considère que l’imbibition ne se poursuit pas au delà de 48h.

Par ailleurs, on peut représenter la masse d’eau divisée par la masse de chanvre sec initiale en fonction du temps (figure 4.8). On peut ainsi noter qu’initialement, le chanvre a absorbé 1,5 fois sa masse, et qu’au bout de trois jours, il a absorbé 3 fois sa masse en eau. Cette courbe est cohérente avec les cinétiques d’imbibition du chanvre évoquées dans le littérature [3] : une imbibition très rapide dans les premières minutes, et une imbibition beaucoup plus lente et très longue par la suite.

On peut comparer cette cinétique à la cinétique d’imbibition capillaire d’un milieu

poreux modèle représentée par la loi de Washburn (partie 1.5.1). On remarque que le phénomène que l'on observe dans le cas du chanvre est très différent d'une imbibition capillaire (insert de la figure 4.8). En effet, la pente mesurée pour le chanvre (environ $1/6$) est bien inférieure à la pente $1/2$ correspondant à une imbibition capillaire en milieu poreux selon la loi de Washburn (partie 1.5). On mesure ici un phénomène très particulier, tout à fait différent de l'imbibition d'un milieu poreux classique.

La RMN est donc une méthode efficace pour suivre l'imbibition d'un morceau de chanvre en continu. Elle présente l'avantage de distinguer l'eau située à l'intérieur du chanvre et l'eau extérieur au chanvre. Ainsi, la mesure ne fait pas intervenir de centrifugation non contrôlée et permet de connaître exactement la quantité d'eau dans les pores de la chènevotte.

Cependant, les mesures de T_1 durent 40 minutes, ce qui ne permet pas de mesurer les phénomènes qui se produisent dans les premières minutes, et qui semblent pourtant essentiels.

4.2.3 Suivi d'imbibition par la séquence CPMG à τ variable

Afin de réduire les temps de mesure, nous complétons ce suivi par des mesures réalisées avec la séquence CPMG à τ variable. Cette séquence permet de mesurer les temps de relaxation transversaux (T_2) d'un échantillon en environ 2 min 30.

La distribution des temps de relaxation obtenue avec cette séquence est présentée à gauche dans la figure 4.9. Deux pics apparaissent dans cette distribution, qui correspondent aux différents temps de relaxation de l'eau dans le chanvre et entre les particules de chènevotte. Le T_2 le plus élevé (de 100 à 300 ms) correspond à l'eau située à l'extérieur du chanvre, et le plus faible ($T_2 = 30$ ms) correspond à l'eau dans le chanvre. On peut remarquer que le T_2 associé au pic de droite semble évoluer assez largement au cours de la mesure. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous avons observé un artefact pendant la mesure, qui impacte légèrement les valeurs aux temps les plus longs.

De même que pour le T_1 , l'aire sous chaque pic de la distribution de temps de relaxation est proportionnelle à la quantité d'eau dans le pore correspondant. On en déduit donc la masse d'eau imbibée sur la masse de chanvre au cours du temps.

Les résultats présentés à droite dans la figure 4.9 montrent une bonne correspondance entre les résultats obtenus avec la séquence IR et la séquence CPMG à τ variable, même si la mesure de T_2 induit des résultats très bruités. Ce bruit est probablement dû à la présence de l'artefact observé.

La mesure réalisée avec la séquence CPMG à τ variable permet donc d'effectuer des mesures beaucoup plus courtes que la séquence IR. Cependant, on remarque que cela ne suffit pas à suivre le début de l'imbibition, car la première mesure de T_2 donne une valeur très proche de la première mesure de T_1 . Cela confirme donc que la première phase de

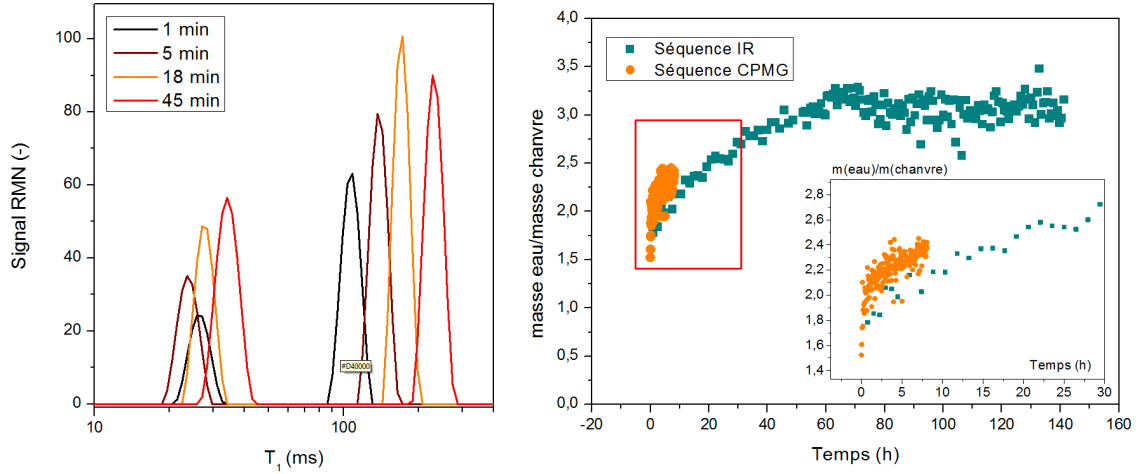


Figure 4.9 – A gauche : Distribution de temps de relaxation du chanvre pendant l’imbibition mesurée par la séquence CPMG à τ variable. A droite : Evolution du rapport de la masse d’eau imbibée divisée par la masse de chanvre déterminé par la séquence CPMG à τ variable (En insert : Zoom sur le début de la courbe)

l’imbibition se produit principalement au cours des deux premières minutes de l’imbibition.

4.2.4 Comparaison avec les mesures de pesée

Les résultats obtenus par pesée et en RMN sont des données complémentaires. En comparant ces deux courbes (figure 4.10), on peut noter deux informations intéressantes. D’une part, la quantité d’eau imbibée rapidement dans les premières minutes et mesurée par la balance correspond à la quantité d’eau mesurée par RMN. Cela confirme la validité de notre hypothèse selon laquelle l’eau entre suffisamment rapidement entre les particules de chanvre pour que, en première approximation, seule l’eau entrant dans le chanvre soit mesurée. Ensuite la quantité d’eau imbibée mesurée par RMN augmente au moment du "plateau" observé en mesures à la balance, et finalement, à partir de 3h, les deux courbes évoluent de manière très similaire. Or, en RMN, on détecte toute l’eau qui pénètre dans l’échantillon, qu’elle soit sous forme d’eau liée dans les parois ou d’eau libre dans les lumen. Cela semble donc confirmer que la pénétration d’eau dans les parois cellulaires du chanvre conduit à une sous estimation de la masse d’eau mesurée par la balance dans le chanvre entre 30 minutes et 3h. Cela suggère que l’imprégnation des parois cellulaires se fait en plusieurs heures.

Grâce à ces deux méthodes, nous avons une mesure assez précise de la cinétique de pénétration de l’eau dans le chanvre. Nous cherchons à présent à expliquer ces deux phases de l’imbibition : une pénétration rapide en quelques minutes suivi d’une imbibition beaucoup plus lente.

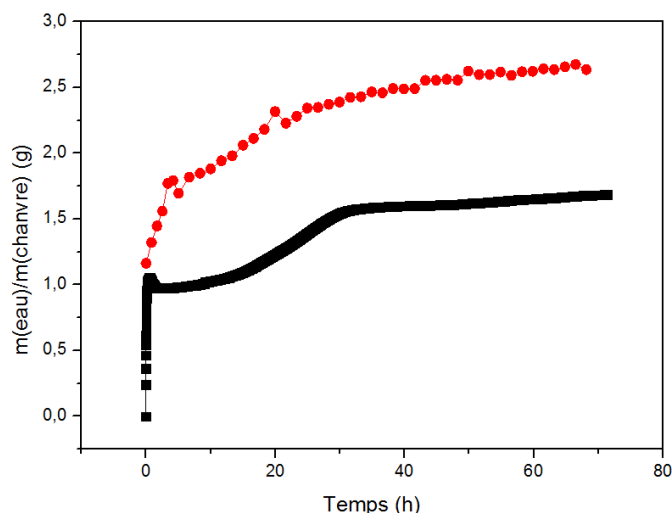


Figure 4.10 – Comparaison des résultats de suivi d'imbibition par RMN (en rouge) et par pesée (en noir).

4.3 Micro IRM Très Haut Champ

Nous avons réalisé des images de micro imagerie par résonance magnétique pour visualiser la manière dont l'eau pénètre dans une particule de chanvre. Afin que celles-ci soit pertinentes, il est nécessaire d'atteindre des résolutions de l'ordre du diamètre d'une cellule de chanvre par laquelle pénètre l'eau. Pour cela, nous avons utilisé une sonde de 10 mm dans laquelle nous avons inséré un tube de 5 mm suffisamment étroit pour que la particule de chanvre qu'il contient soit coincée.

Ces images ont été réalisées dans le cadre d'un projet du TGIR-RMN-THC financé par le CNRS et avec l'aide précieuse de Philippe Pelupessy de l'Ecole Normale Supérieure de Paris et Vincent Sarou-Kanian du laboratoire "Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation" d'Orléans, où les mesures ont été réalisées.

4.3.1 Protocole expérimental

Pour cette mesure, nous réalisons un suivi d'imbibition au cours d'une nuit de la manière suivante. Un morceau de chènevotte est coincé au milieu du tube de 5 mm verticalement, c'est-à-dire que le sens des fibres est parallèle à la longueur du tube. De l'eau est ajoutée en dessous jusqu'à recouvrir environ le tiers inférieur de la particule de chanvre (voir figure 4.11). Le chanvre s'imbibe pendant plusieurs heures, et le système est suivi en continu par des mesures d'imagerie. Lorsque le tube est retiré de l'imageur une quinzaine d'heures plus tard, l'eau n'est plus en contact avec la particule de chanvre.

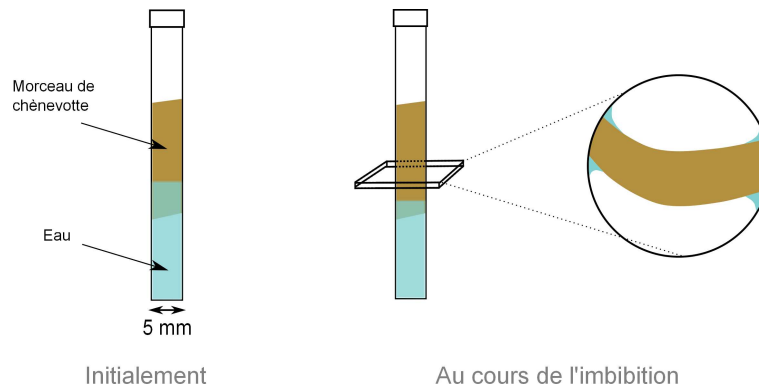


Figure 4.11 – Schéma de la mise en place de la mesure d'imbibition par micro-imagerie.

Afin de suivre l'imbibition du chanvre, nous avons choisi de travailler avec les séquences ZTE et MSME présentées partie 2.2.1. Dans les deux cas, les images obtenues ont un contraste en densité protonique, ce qui signifie que plus une zone de l'image est claire, plus elle contient de protons et donc plus elle contient d'eau. La première permet d'enregistrer le signal issu de relaxations très rapides alors que la seconde n'enregistre que des signaux relaxant plus lentement.

Pour ces deux séquences, nous avons choisi de mesurer le signal en tranches axiales, c'est à dire perpendiculairement au sens des fibres (voir figure 4.11). Les paramètres utilisés permettent d'atteindre une résolution de $47 \mu\text{m}$.

Les premières mesures (début de l'imbibition) ont été choisies pour être courtes, afin de suivre l'évolution initiale plus rapide, puis plus longues à mesure que l'imbibition progresse et ralentit. Pour cela, seul le nombre d'accumulations a été modifié : il augmente au cours de l'imbibition. Les mesures durent donc 8 minutes pour les premières, et jusqu'à 2 heures pour les dernières. Une mesure correspond au temps nécessaire pour obtenir toutes les images voulues d'un échantillon. Nous alternons au cours du suivi les séquences ZTE et MSME.

4.3.2 Observations

Grâce à cette expérience, nous pouvons observer deux effets. Nous pouvons suivre au cours du temps l'évolution de la pénétration d'eau dans une tranche de la chènevotte. Nous pouvons également, à un instant donné, comparer la pénétration d'eau dans différentes tranches de la hauteur de la particule de chanvre. Nous regardons dans un premier temps les données obtenues grâce à la séquence ZTE, qui permet d'obtenir plus de signal aux temps de relaxation courts, et donc globalement plus de signal dans l'échantillon. Nous comparons ensuite ces résultats avec ceux obtenus avec la séquence MSME.

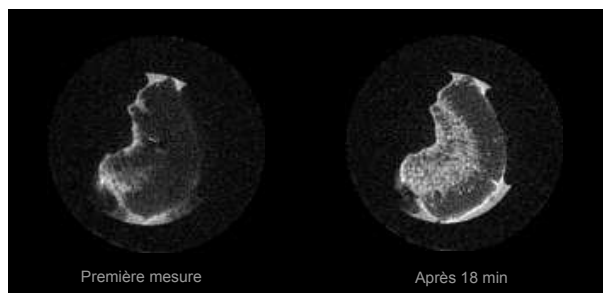


Figure 4.12 – Images obtenues avec la séquence ZTE au tout début de l’imbibition pour la tranche 65 (milieu de l’échantillon) : à gauche, environ 1 minute après la mise en contact du chanvre avec l’eau, et à droite, 18 minutes plus tard. Le contour visible du tube (5 mm) donne l’échelle de l’image.

4.3.2.1 Premières mesures

La toute première mesure obtenue avec la séquence ZTE est présentée à gauche, figure 4.12. Sur cette image, on détecte peu de signal. En effet, nous sommes au tout début de l’imbibition du morceau de chanvre, lors de laquelle les mouvements d’eau sont très importants puisque nous avons vu plus haut que l’imbibition dans les premières minutes est très rapide. Or, la mesure dure environ 8 minutes, ce qui est très long vis-à-vis des phénomènes qui entrent en jeu. Nous nous intéressons donc à la mesure suivante, réalisée après 18 minutes d’imbibition. En effet, à ce moment, les mouvements d’eau sont beaucoup moins importants. Le résultat de cette mesure est présenté sur l’image de droite dans la figure 4.12. On distingue la particule de chènevotte au centre touchant le tube à deux extrémités, et entourée d’eau libre (très claire) qui permet de voir le contour du tube. On peut remarquer que la chènevotte est composée de deux zones principales : la zone située sur la gauche contient déjà une grande quantité d’eau alors que la zone de droite en contient très peu. Il est à noter qu’aucune mesure du chanvre sec n’a été possible, celui-ci donnant trop peu de signal. L’eau visible à l’intérieur du morceau de chanvre sur cette image est donc l’eau entrée dans les premières minutes.

La présence de ces deux zones peut être expliquée comme étant à gauche la moelle de la plante, et à droite la partie bois de la tige du chanvre. En effet, la moelle du chanvre est une partie qui n’a pas été lignifiée, qui n’a donc pas encore atteint la rigidité finale du bois (partie 1.3). Or, la lignification rend les tissus moins hydrophiles. Il est donc cohérent de penser que nous observons ici un morceau de moelle à gauche, très hydrophile, qui a capté de l’eau rapidement, et à droite un morceau de bois plus hydrophobe donc moins rempli d’eau.

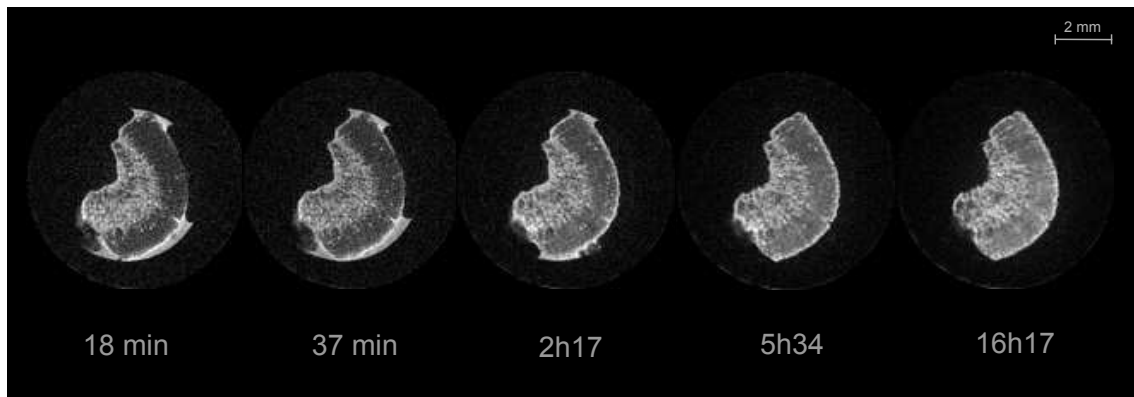


Figure 4.13 – Images obtenues avec la séquence ZTE au cours de l'imbibition pour la tranche 65 (au milieu de l'échantillon)

4.3.2.2 Evolution d'une tranche au cours du temps

Figure 4.13, nous suivons l'évolution de la tranche précédente au cours de l'imbibition en utilisant les données obtenues par la séquence ZTE.

Dans un premier temps, on observe que le signal associé à la partie de gauche (qui correspond *a priori* à la moelle) ne semble pas évoluer pendant l'imbibition. Cela suggère que la quantité d'eau associée à la moelle n'évolue plus significativement après les premières minutes de l'imbibition.

En revanche, le signal associé à la partie de droite (le bois) évolue. En effet, à 18 et 37 minutes, on peut voir des points clairs dans la partie sombre de droite. Cela correspond très probablement à des cellules du bois du chanvre qui sont remplies d'eau. Sur les deux images suivantes, à 2 et 5 heures, on voit toujours ces points clairs dans la partie de droite, mais tout autour de ces points et dans toute la zone "bois", le signal semble avoir progressivement augmenté. Enfin, sur la dernière mesure à 16h, on ne détecte plus de points clairs, mais la zone de droite est presque aussi claire que la zone de gauche.

On peut donc penser que dans la zone de droite, les canaux qui se remplissent par capillarité sont visibles par des points clairs et se vident progressivement dans les parois cellulaires. En effet, lors de l'imbibition du bois, on remplit dans un premier temps les parois cellulaires, et les cellules ne se remplissent qu'une fois la paroi saturée. Il semble donc que les mêmes mécanismes entre en jeu au cours de l'imbibition du chanvre : les lumen se remplissent par capillarité, puis l'eau diffuse dans le parois sous l'influence des liaisons hydrogène. Une fois les parois cellulaires saturées, l'eau entre dans les lumen et reste sous forme liquide. Ceci n'est pas observé dans notre cas, probablement car nous n'avons pas laissé suffisamment d'eau à disposition du chanvre pour qu'il s'imprègne totalement. Cependant, cela se produit probablement dans la partie "moelle", où dès la 18ème minute, les parois cellulaires sont saturées et certains lumen sont remplis d'eau.

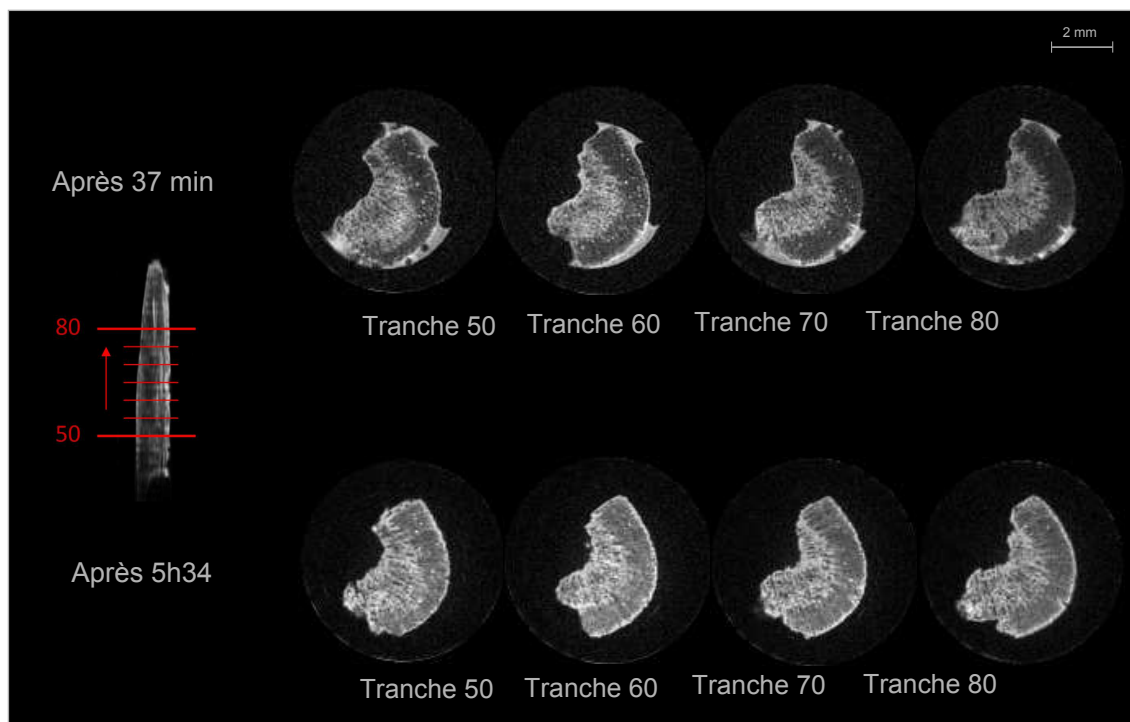


Figure 4.14 – Images obtenues avec la séquence ZTE pour différentes tranches réparties sur la hauteur de l'échantillon. En haut : après 37 minutes d'imbibition, et en bas après 5h34 d'imbibition.

4.3.2.3 Uniformité de la pénétration d'eau

Nous comparons dans cette partie différentes tranches de l'échantillon à un temps donné, afin d'étudier l'uniformité de la pénétration de l'eau dans le morceau de chanvre. Nous regardons la répartition de l'eau après 37 minutes et après 5h34 (figure 4.14).

Nous pouvons voir que dans les deux cas, la répartition d'eau semble être assez homogène dans la hauteur de l'échantillon. Cela peut s'expliquer par le fait que l'eau est aspirée par capillarité dans les cellules du chanvre et monte rapidement avant de diffuser dans les parois cellulaires. De cette manière, l'eau est répartie sur une grande partie de la hauteur de l'échantillon.

4.3.2.4 Comparaison des deux séquences

Les séquences ZTE et MSME que nous avons utilisées ne permettent pas de voir les mêmes protons. La séquence ZTE, qui consiste à appliquer un angle faible α et à commencer l'acquisition immédiatement après, permet de détecter les protons qui relaxent rapidement, jusqu'à une dizaine de μs . Elle permet donc *a priori* de voir toute l'eau dans le chanvre. Au contraire, la séquence MSME, qui consiste à appliquer une série d'échos à

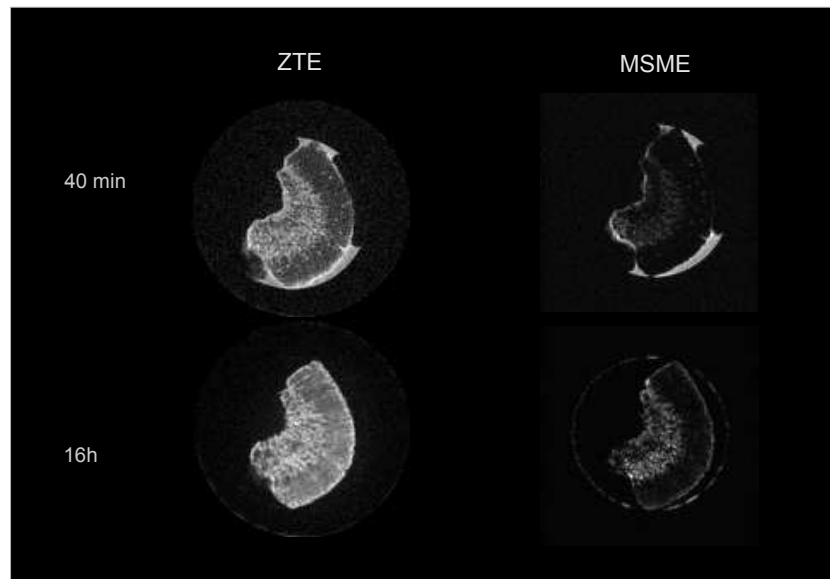


Figure 4.15 – Comparaison des séquences ZTE (à gauche) et MSME (à droite) pour une tranche au milieu de l'échantillon après 40 minutes (en haut) et 16 heures d'imbibition (en bas).

la suite ne permet pas de détecter les protons dont la relaxation est la plus rapide.

La comparaison des images d'une même tranche obtenues par les deux séquences (figure 4.15) confirme que la séquence MSME donne un contraste très différent de celui de la séquence ZTE. En effet, le signal mesuré est plus faible dans le premier cas que dans le second. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'eau présente dans les parois cellulaires de la particule de chènevotte relaxe plus vite que l'eau présente dans les lumen. Elle ne serait alors pas détectable par la séquence MSME. Dans ces conditions, on peut penser que les images issues de la séquence MSME ne permettent de détecter que les protons à l'état liquide, à l'extérieur du chanvre ou dans les lumen. Au contraire, avec la séquence ZTE, on serait capable de détecter à la fois l'eau à l'état liquide et l'eau liée à la cellulose dans les parois cellulaires. Ceci semble être confirmé par le fait que dans la zone de droite, la zone "bois", seuls quelques points clairs sont visibles, qui correspondent vraisemblablement à des cellules remplies d'eau.

Dans ces conditions, on peut supposer que rapidement, les cellules de la moelle ont commencé à se remplir d'eau liquide après que les parois ont été saturées, car la séquence MSME fait apparaître du signal dans cette zone dès 40 minutes. En comparant les mesures à deux temps différents, on peut d'ailleurs voir que la moelle continue d'aspirer de l'eau puisque la clarté de cette zone augmente avec le temps d'imbibition, ce qui était peu visible sur les images réalisées avec la séquence ZTE. En revanche, les lumen de la partie "bois" ne semblent pas être remplis.

Grâce à la micro IRM, nous avons donc pu associer les deux étapes de l'imbibition du chanvre à deux zones du chanvre qui s'imbibent. D'une part, la moelle s'imprègne rapidement d'eau, et continue ensuite jusqu'à ce que ses lumen soient remplis, et d'autre part, le bois s'imbibe plus lentement.

4.4 Gonflement

L'imbibition d'un morceau de chanvre s'accompagne de modifications dans sa structure, qui se traduisent en particulier par un gonflement.

Nous utilisons une binoculaire afin d'observer directement l'imbibition d'une particule de chanvre. Pour cela, un morceau de chanvre est collé grâce à un scotch double face au fond d'une boîte de Pétri, de l'eau est versée dans la boîte et le tout est observé par le dessus.

De cette manière, nous pouvons à la fois filmer le départ des bulles d'air qui quittent le chanvre au cours de l'imbibition, et le gonflement de la particule. Nous avons pu voir que ce gonflement a lieu très rapidement, au tout début de l'imbibition, et qu'il est très faible. Afin d'estimer sa valeur, nous avons utilisé le traitement d'image ImageJ, qui nous a permis de réaliser des profils d'intensité selon une ligne perpendiculaire au sens des fibres (voir figure 4.16). La même ligne est gardée pour les mesures de toutes les images. Le profil d'intensité nous permet de définir le nombre de pixels correspondant à la particule de chanvre. Les profils sont tracés pour l'image initiale et pour une image après 108 secondes d'imbibition. On peut ainsi voir que la particule de chènevotte semble s'être élargie au cours de ce début d'imbibition. Cette déformation est d'environ 4% de sa valeur initiale selon cet axe d'observation. Par la suite, aucune augmentation supplémentaire n'est observée.

On peut donc voir que la particule de chanvre gonfle très rapidement après avoir été mise en contact avec l'eau, mais assez faiblement. Au cours de l'imbibition, l'eau continue à pénétrer dans le chanvre sans que celui-ci ne gonfle de manière visible, et l'air continue de sortir de la particule. Cela suggère que, de la même manière que dans le bois, l'eau vient dans un premier temps se lier à la cellulose des parois cellulaires du chanvre, faisant ainsi gonfler rapidement sa structure. Par la suite, l'eau qui pénètre vient compléter les sites d'adsorption de la cellulose et finalement reste sous forme d'eau "libre" dans les lumen du chanvre. Dans ce dernier cas, elle remplace simplement de l'air. Le gonflement a donc lieu uniquement lorsque l'eau entre dans la paroi cellulaire. Cependant, nous avons pu voir grâce aux mesures précédentes, que la pénétration de l'eau dans la paroi cellulaire peut durer plusieurs heures. Il est possible que le gonflement soit plus visible lorsque les premières molécules d'eau se lient, et qu'il soit ensuite plus faible. Il serait alors indétectable dans nos conditions.

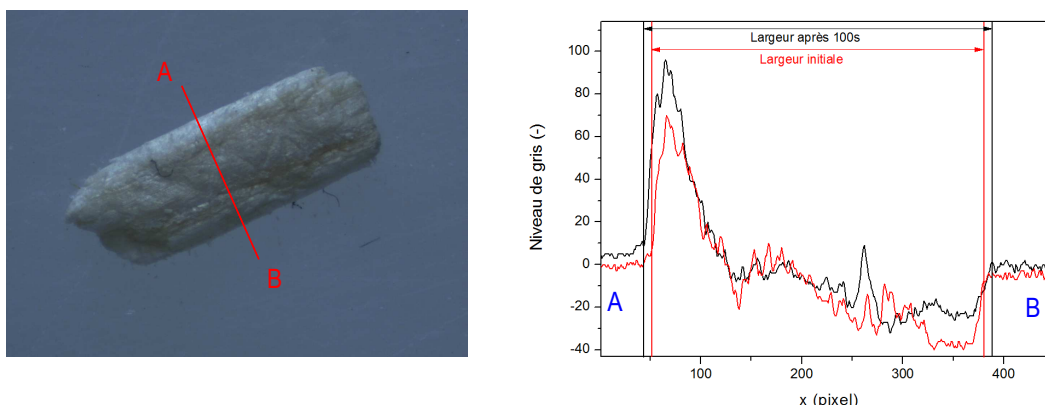


Figure 4.16 – Illustration du traitement d’images utilisé pour évaluer le gonflement d’un morceau de chanvre pendant l’imbibition. À gauche, l’image de départ et la droite utilisée pour mesurer les profils d’intensité. À gauche, exemples de profils d’intensité : la courbe rouge correspond au profil d’intensité initial et la courbe noire correspond au profil d’intensité après 108 secondes.

Dans le cas du chanvre, beaucoup moins dense que le bois, le nombre de parois cellulaires pour un même volume apparent d’échantillon est plus faible. Cela peut donc expliquer que le gonflement est plus faible que dans le cas du bois (jusqu’à 5 et 10% dans les directions radiale et tangentielle respectivement [64]).

4.5 Imbibitions successives

Les changements de structure subis par une particule de chanvre peuvent être irréversibles. Dans ce cas, il est possible qu’elles modifient également les propriétés d’imbibition de la chènevotte. Nous comparons donc, dans cette partie les cinétiques de plusieurs imbibitions successives réalisées sur un même échantillon.

4.5.1 Par RMN

Pour réaliser des imbibitions successives sur un même échantillon de chanvre, celui-ci est récupéré à la fin de chaque imbibition, laissé dans son tube et placé à 60°C jusqu’à ce que sa masse se stabilise.

La première chose que l’on peut remarquer après avoir séché l’échantillon de chanvre qui a subi sa première imbibition est une croûte qui s’est formée sur la partie haute de l’échantillon, sur quelques millimètres (l’échantillon mesure environ 1 cm de haut). Cette croûte de couleur plus foncée que le reste de l’échantillon lie les particules de chènevotte et donne de la cohésion à l’échantillon. Par ailleurs, lorsque nous avons voulu ajouter de

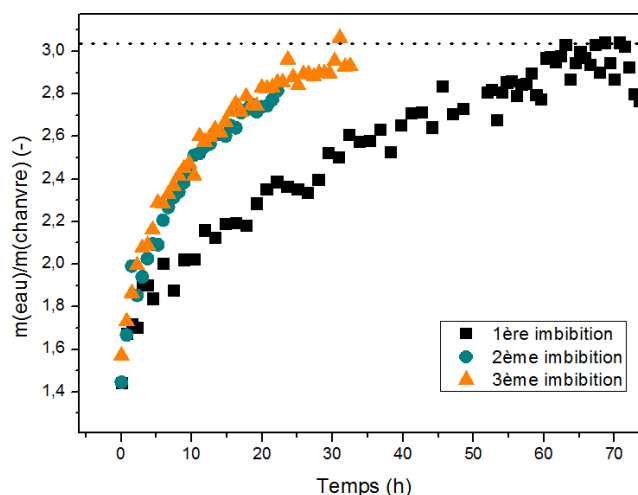


Figure 4.17 – Imbibitions successives d'un même échantillon de chanvre suivi par RMN.

l'eau par dessus pour réaliser la seconde imbibition, celle-ci n'a pas pu pénétrer dans la chènevotte car la croûte était imperméable. Il a donc fallu casser la croûte à l'aide d'une spatule afin que l'eau puisse arriver entre les particules de chènevotte.

Cette croûte est probablement due à la présence de molécules extractibles du chanvre qui passent en solution au cours de l'imbibition et qui migrent vers la surface au moment du séchage. Elle rappelle fortement la croûte observée dans les cas de farinage du béton de chanvre, qui est aussi décrite comme étant plus foncée et plus résistance que le reste de l'échantillon [12].

Cette seconde imbibition est plus rapide (figure 4.17) : on atteint la saturation de l'échantillon de chanvre plus tôt, en revanche ce niveau de saturation reste le même. Cela suggère que la structure du chanvre a été endommagée de manière irréversible au cours de la première imbibition et que ces changements induisent une imbibition plus rapide par la suite.

On peut répéter l'opération une nouvelle fois en récupérant l'échantillon imbibé deux fois, en le remettant à sécher à 60°C et en le ré-imbibant ensuite dans les mêmes conditions. Après séchage, on remarque que cette fois, aucune croûte nouvelle ne s'est formée : les particules de chènevotte qui avaient été détachées les unes des autres au moment où la croûte avait été cassée avant la deuxième imbibition ne se sont pas "recollées", et l'eau que l'on verse pour réaliser la troisième imbibition entre immédiatement dans l'échantillon.

Le suivi de cette troisième imbibition montre que la cinétique de pénétration de l'eau dans le chanvre est exactement la même que lors de la deuxième imbibition. Ainsi, on a vu que la structure du chanvre était irrémédiablement endommagée lors de la première imbibition, et on peut voir ici qu'elle n'est en revanche plus modifiée par la suite.

Dans le bois, on sait que l'imbibition conduit dans un premier temps à une incorporation de molécules d'eau dans la paroi cellulaire, qui fait gonfler celle-ci. Ce gonflement s'accompagne en réalité d'une transformation irréversible de la cellulose cristalline en cellulose amorphe [54]. La cellulose amorphe contient en effet plus de sites de sorption pour l'eau que la cellulose cristalline. Il est donc probable que ce même phénomène soit à l'origine des modifications irréversibles de la structure du chanvre lors de la première imbibition et qui conduisent à une cinétique de pénétration de l'eau plus rapide au cours des imbibitions suivantes, car la structure a déjà sa forme finale.

4.5.2 Par pesée

Pour les imbibitions successives par pesée, nous réalisons des mesures avec une cage remplie aux trois quarts dont le couvercle est légèrement serré pour la première mesure. Le chanvre est sorti de la cage après la première imbibition et placé dans un bécher le temps du séchage (60°C jusqu'à ce que la masse soit stabilisée).

Après séchage, les particules de chènevotte sont légèrement collées entre elles, et recouverte d'une couche qui leur donne une texture plus rugueuse. Cela est probablement dû au séchage qui a permis aux molécules extraites pendant l'imbibition de se déposer à l'extérieur des particules de chanvre.

Par ailleurs, lorsque nous avons voulu remettre l'échantillon de chènevotte dans la cage afin de réaliser une nouvelle imbibition suivie par pesée, il était impossible de le faire entièrement entrer. Une partie seulement a donc été introduite dans la cage pour la seconde imbibition. Nous expliquons cela par le fait que le chanvre a gonflé au cours de la première imbibition, mais pas dégonflé au cours du séchage. Or même si le gonflement d'une particule de chanvre est faible et non visible à première vue, en utilisant un assez grand volume de chanvre, le gonflement devient perceptible, comme dans notre cas. On peut rapprocher ce phénomène du cas du bois, pour lequel le gonflement en présence d'eau induit une transformation irréversible de la cellulose cristalline en cellulose amorphe. Lorsque l'eau quitte la structure au cours du séchage, elle laisse une structure de cellulose amorphe qui ne peut reprendre sa cristallinité et donc son volume initial. Le chanvre gonfle donc en s'imbibant, mais il ne dégonfle pas au séchage.

Les résultats de la seconde mesure d'imbibition (voir figure 4.18) montrent la disparition de la diminution de la masse mesurée dans les premières heures. Cela suggère que dans ce cas, les molécules d'eau subissent moins de "compression" que dans le cas précédent. Dans ce cas, cela peut être lié au fait que lorsque les molécules d'eau pénètrent dans les parois cellulaires la première fois, elles se déforment. En revanche, lors de la seconde imbibition, les parois cellulaires sont déjà déformées.

Cependant, il est malheureusement impossible de comparer les quantités d'eau imbi-

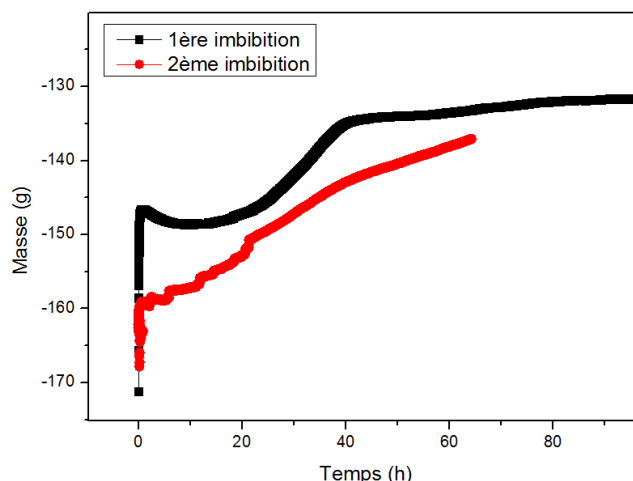


Figure 4.18 – Imbibition d'un échantillon de chanvre puis seconde imbibition, après séchage, d'une partie du premier échantillon.

bées car seule une partie du premier échantillon a été réutilisée pour la deuxième mesure. Or cette fraction de chanvre n'a pas été pesée, ce qui rend impossible une comparaison précise de ces deux mesures.

4.5.3 Observation des modifications de structures induites par l'imbibition

Afin de voir quels sont les changements de structure induits par une imbibition et qui peuvent modifier l'imbibition suivante, nous avons observé un morceau de chènevotte au MEB Environnemental. De cette manière, nous avons pu faire condenser de l'eau sur notre chanvre pendant environ 2 minutes, puis l'évaporer pour évaluer les changements de structure dans la même zone. Les expériences ont été réalisées avec l'aide de Rossana Combes de l'Université Paris-Est.

Les résultats de cette expérience sont présentés figure 4.19. On peut y voir que lors de l'imbibition, les canaux visibles se sont globalement déformés, mais on ne voit pas de gonflement global de l'échantillon. Dans l'encadré rouge, on observe une déformation importante du canal, ainsi qu'une fissuration de la paroi cellulaire qui a eu lieu pendant l'imbibition. Cela confirme que les forces mises en jeu lors de l'imbibition d'un morceau de chanvre peuvent rapidement modifier sa structure de manière irréversible.

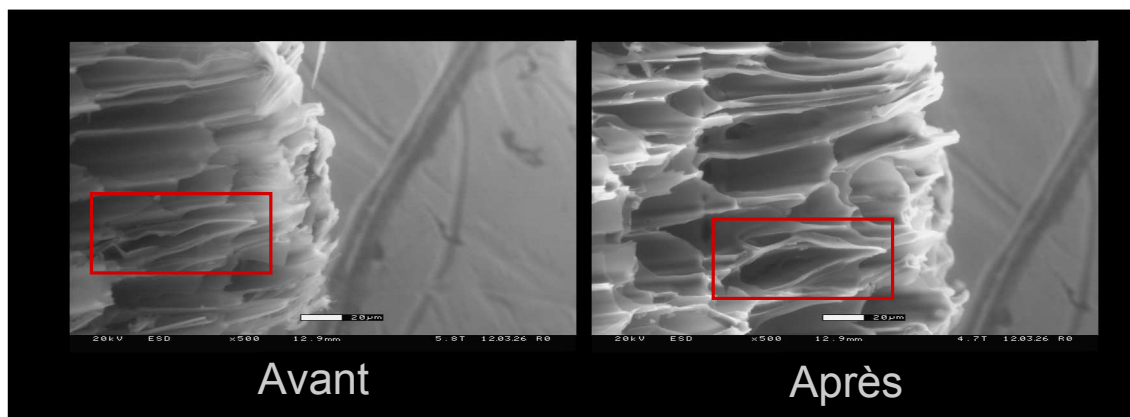


Figure 4.19 – Images de l’extrémité d’une particule de chènevotte avant et après imbibition réalisées au MEB Environnemental. Dans l’encadré, la même zone avant et après imbibition.

4.6 Comparaison avec la méthode de pesée après centrifugation

La méthode classique pour le suivi d’imbibition du chanvre consiste à plonger un échantillon de chanvre dans l’eau, puis de le centrifuger et le peser après différents temps d’imbibition. *A priori*, cette méthode ne permet pas de mesurer exactement la quantité d’eau entrée dans le chanvre, car on ne peut pas vérifier que la centrifugation retire exactement l’eau de surface. Nous comparons donc ici les mesures obtenues par cette méthode, en utilisant un panier à salade, et en faisant pour chaque centrifugation 100 tours à 2 tours par seconde environ, avec les mesures obtenues par RMN. La mesure de RMN est réalisée dans les mêmes conditions que les mesures effectuées pour le suivi d’imbibition du chanvre utilisant la séquence d’Inversion-Récupération. Nous avons réalisé cette comparaison pour 5 chanvres issus de cultures différentes.

Les résultats de cette mesure sont présentés figure 4.20. Sur la figure de gauche, nous comparons directement les deux mesures. Nous pouvons remarquer que l’allure des courbes est globalement la même, cependant pour une lecture plus claire, nous représentons les résultats obtenus avec les mesures de pesée en fonction de ceux obtenus par RMN (figure de droite dans la figure 4.20). Nous pouvons noter qu’une bonne partie des points se situe sur une droite parallèle à la droite $y=x$ mais située au dessus. Pour un chanvre en revanche, les points sont situés sous la droite $y=x$. Le fait que la droite soit de pente 1 pour chaque chanvre suggère que la centrifugation retire toujours la même quantité d’eau. Dans le cas des points situés au dessus de la droite, la centrifugation laisse de l’eau de surface alors que dans le cas contraire, elle retire une partie de l’eau imbibée.

Cela confirme que la méthode de pesée après centrifugation ne permet pas de connaître

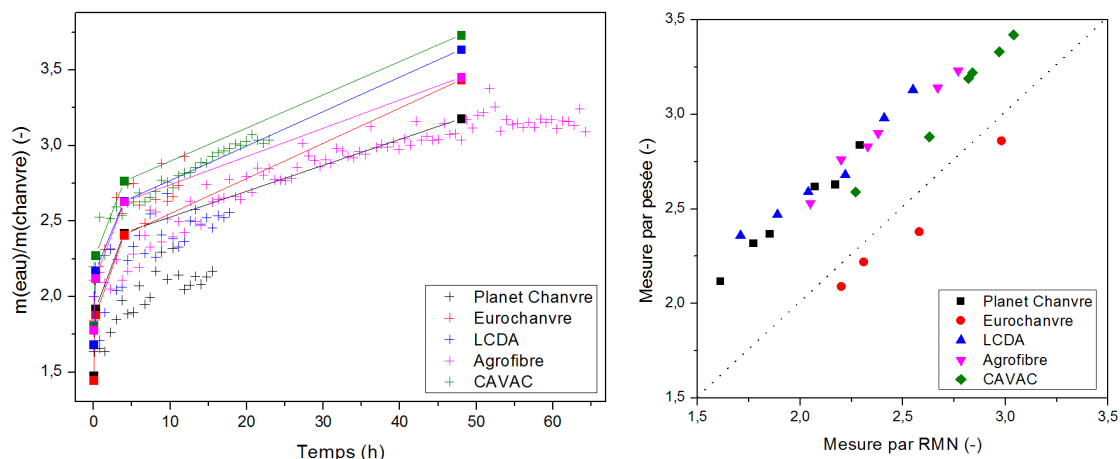


Figure 4.20 – A gauche : courbes d’imbibition de différents chanvre mesurées par RMN (croix) et par la méthode de pesée après centrifugation (carrés). A droite : comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes, comparés à la droite $y=x$ (en traits pointillés).

la quantité exacte d’eau imbibée. Par ailleurs, la centrifugation n’a pas le même effet sur tous les chanvre, ce qui signifie que l’on ne peut pas définir de correspondance globale entre les deux types de mesures. Dans ces conditions, il est difficile de comparer précisément la capacité d’absorption d’eau de deux chanvres différents.

4.7 Comparaison avec la paille et le miscanthus

Nous étudions également l’imbibition d’un échantillon de paille et d’un échantillon de miscanthus afin de les comparer au chanvre. Pour chaque échantillon, nous représentons la masse d’eau entrée dans l’échantillon divisée par le volume apparent de végétal sec (figure 4.21).

Sur cette figure, nous pouvons observer dans le cas de la paille comme du miscanthus, une imbibition rapide dans les premières minutes, et une imbibition plus lente par la suite, comme lors de l’imbibition du chanvre. De plus, la quantité d’eau imbibée est similaire pour les deux espèces. Cependant, le miscanthus et la paille s’imbibent significativement moins que le chanvre.

Il a été montré dans la littérature que le miscanthus et la paille peuvent absorber jusqu’à 300% d’absorption d’eau ([59],[58]). Les absorption d’eau mesurées dans notre cas correspondent à des valeurs de $\frac{m(eau)}{m(vegetal)}$ de 1,3 pour le miscanthus et 3 pour la paille après 80 heures.

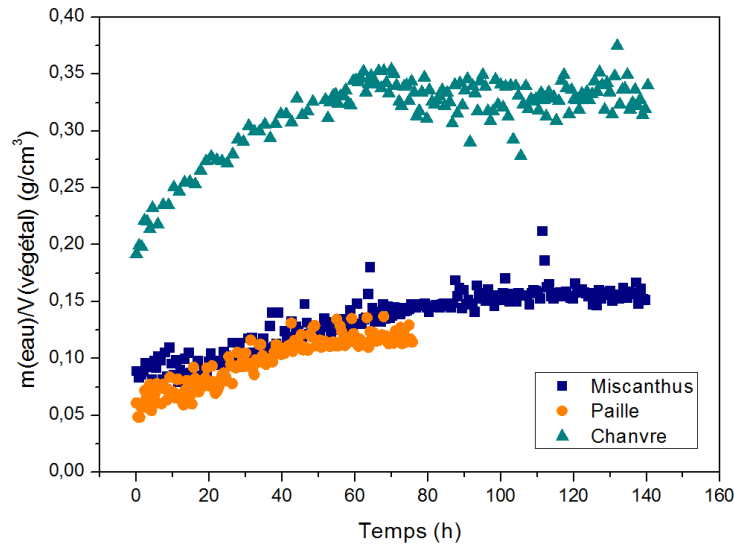


Figure 4.21 – Comparaison de l’imbibition de la paille et du miscanthus avec l’imbibition du chanvre. Nous représentons la masse d’eau imbibée divisée par le volume apparent du végétal.

4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu voir que le chanvre a un comportement très similaire au bois. Nous avons observé que son imbibition se déroule en deux parties. La première, très rapide correspond probablement à la pénétration d’eau dans les parties de la chènevotte qui ne sont pas lignifiées comme la moelle. Et la seconde, plus lente, se ferait dans la partie "bois". Au total, l’imbibition se poursuit pendant 3 jours, ce qui est très long par rapport à une imbibition classique d’un milieu poreux. Cela s’explique par le fait que dans ces deux zones, la pénétration d’eau se fait de la même manière que dans le bois : l’eau est absorbée dans les cellules par capillarité, et pénètre ensuite dans les parois cellulaires grâce aux liaisons hydrogène, jusqu’à ce que celles-ci soient saturées. Ensuite, l’eau reste sous forme liquide dans les cellules.

Une imbibition modifie la structure du chanvre de manière irréversible, ce qui se traduit par un gonflement et permet un cinétique plus rapide lors des imbibitions suivantes.

Enfin, en comparant le chanvre à la paille et au miscanthus, nous avons pu observer que le chanvre a une capacité d’absorption d’eau supérieure.

Chapitre 5

Transferts d'eau dans le béton

Contents

5.1	Système modèle	150
5.1.1	Présentation et mise en place	150
5.1.2	Liants modèles	150
5.1.2.1	Kaolin	150
5.1.2.2	Bentonite	151
5.1.3	Répartition initiale de l'eau	153
5.1.3.1	Concentration de référence	153
5.1.3.2	Différentes concentrations	154
5.1.4	Transferts d'eau pendant la prise	156
5.1.5	Effet de la présence d'éthers de cellulose	158
5.1.6	Effet d'un gel de silice	159
5.2	Béton de chanvre	162
5.2.1	Répartition initiale de l'eau	162
5.2.1.1	Distribution de temps de relaxation	162
5.2.1.2	Effet de la fraction en chanvre	163
5.2.2	Transferts pendant la prise	164
5.2.3	Influence de la méthode de mélange	167
5.3	Conclusion	167

Les transferts d'eau au moment de la prise du béton sont très importants pour les performances finales du matériau. D'une part, il peut y avoir une compétition pour l'eau entre le liant et le chanvre, et d'autre part, la prise du liant peut être gênée par la présence d'extractible dans la solution interstitielle. Dans un premier temps, nous pouvons donc nous intéresser à un système beaucoup plus simple que le béton de chanvre, qui pourrait nous permettre de mieux comprendre les transferts d'eau au moment de la prise du liant. Pour cela, nous avons choisi de remplacer le chanvre par un milieu poreux modèle, ici un fritté de billes de verre. Dans un second temps, nous nous intéresserons à la répartition et aux transferts d'eau dans un béton de chanvre réel.

5.1 Système modèle

5.1.1 Présentation et mise en place

Pour nos mesures, nous avons fait varier le rapport E/C de la pâte de ciment de 0,3 à 0,63 pour un fritté qui est toujours introduit sec. Le fritté à l'état saturé a un rapport de masse d'eau divisée par la masse de fritté sec de 0,2. Comme la RMN nous permet de connaître la masse d'eau dans le fritté, nous nous rapporterons à cette valeur, connaissant la masse du fritté introduit, pour savoir si le fritté est saturé en eau. Nous faisons pour cela l'hypothèse que la structure du fritté est homogène.

Nous avons voulu suivre l'imbibition d'un fritté seul par RMN avec une mesure de 2 minutes. En réalisant un suivi, on obtient une intensité de signal constante dans le fritté au cours du temps, ce qui signifie qu'il s'est saturé en eau avant la première mesure. L'imbibition du fritté dure donc moins de deux minutes.

Nous utilisons dans cette partie la séquence d'inversion-récupération qui permet de mesurer le T_1 .

5.1.2 Liants modèles

Dans un premier temps, avant de regarder quels sont les transferts d'eau entre le fritté et une pâte de ciment au cours de la prise, nous avons souhaité regarder les transferts d'eau entre le fritté et différents "liants modèles". Le premier, une pâte de kaolin, est un fluide à seuil simple, qui n'a pas d'affinité particulière vis à vis de l'eau. Ensuite, pour se rapprocher de la pâte de ciment, nous avons choisi de travailler avec la bentonite, un fluide à seuil thixotrope.

5.1.2.1 Kaolin

Grâce à cette pâte, nous pouvons observer les transferts qui se produisent entre le fritté et un fluide à seuil non thixotrope. Les résultats sont présentés figure 5.1. Dans

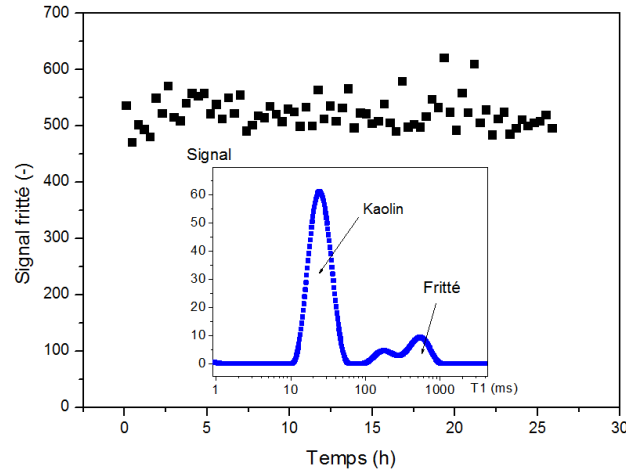


Figure 5.1 – Evolution du signal associée à l’eau dans le fritté en contact avec le kaolin. En insert, distribution de temps de relaxation correspondant à la première mesure.

un premier temps, on peut voir sur la distribution de temps de relaxation que les pics associés à l’eau dans la pâte de kaolin et dans le fritté sont bien distincts, ce qui permet de suivre l’évolution des intensités de signal associées à l’eau dans ces deux types de pores. Nous pouvons donc représenter l’évolution du signal associé à l’eau dans le fritté au cours du temps. Sur cette courbe, on peut voir que le fritté contient de l’eau dès la première mesure, alors qu’il a été introduit sec dans la pâte. Cela signifie qu’il a absorbé de l’eau avant même la première mesure. Ensuite, la quantité d’eau associée au fritté n’évolue plus, ce qui signifie qu’il n’y a plus de transferts d’eau entre le fritté et la pâte de kaolin. On peut par ailleurs mesurer la masse d’eau entrée dans le fritté, et regarder le taux de saturation du fritté. Dans le cas du kaolin, le fritté est saturé immédiatement.

On peut donc en déduire qu’en présence d’une pâte de kaolin, le fritté absorbe très vite de l’eau jusqu’à être saturé, et qu’il n’y a plus de transfert par la suite.

5.1.2.2 Bentonite

La pâte de bentonite nous permet d’étudier les transferts d’eau entre le fritté et un fluide à seuil thixotrope. Les résultats (insert de la figure 5.2) montrent que les pics correspondant à l’eau dans la bentonite et l’eau dans le fritté sont bien séparés. On peut donc tracer l’évolution du signal associé à l’eau dans le fritté au cours du temps (figure 5.2). On peut observer que de l’eau est présente dans le fritté alors que celui-ci avait été introduit sec, de même que pour le kaolin. Il s’est donc immédiatement imbibé. Mais contrairement au kaolin, il continue de s’imbiber par la suite, jusqu’à se stabiliser. On peut noter que la valeur de stabilisation du signal dans le fritté en présence de bentonite est légèrement inférieure au cas du kaolin. Par ailleurs, le fritté n’atteint pas tout à fait la saturation. Ceci peut s’expliquer par le fait que la bentonite a en partie pénétré dans le

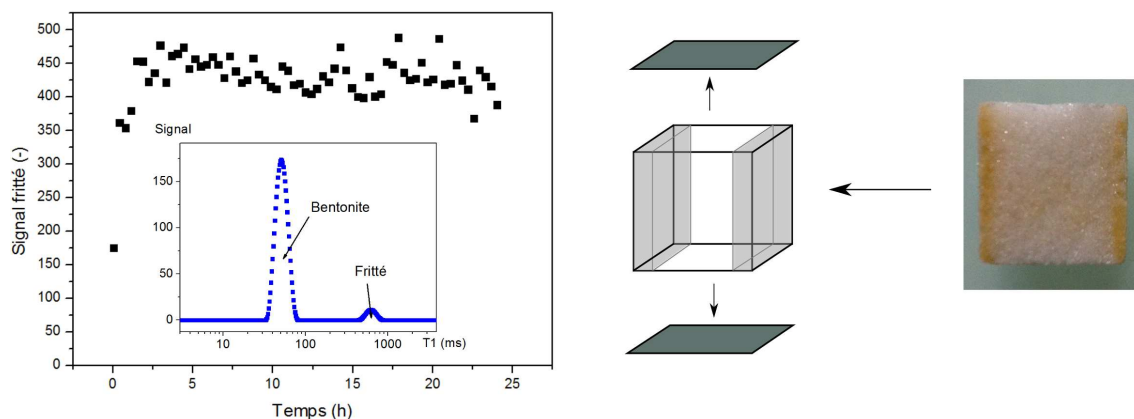


Figure 5.2 – A gauche : Evolution du signal associée à l’eau dans le fritté en contact avec la bentonite. En insert, distribution de temps de relaxation correspondant à la première mesure. A droite, observation de la pénétration de bentonite dans le fritté : après avoir enlevé les scotch supérieur et inférieur, nous avons scié et retiré deux côtés du fritté (parties grisées) afin d’observer la pénétration de bentonite. La photo a été prise sur la face droite, indiquée par la flèche.

fritté. En effet, lorsque de l’eau est située dans la pâte de bentonite qui a pénétré dans le fritté, les protons sont au premier ordre dans un environnement constitué de particules de bentonite, car celles-ci ont une taille très inférieure à la taille des billes qui constituent le fritté. Ils donnent donc le même signal que les protons de l’eau contenus dans la bentonite située à l’extérieur du fritté. En conséquence, le signal associé au fritté est plus faible que dans le cas saturé en eau, même si le fritté est entièrement rempli, d’eau d’une part et de bentonite d’autre part. Le front de pénétration de bentonite est visible sur la photo de la figure 5.2, après découpe de deux des faces du cube récupéré et rincé après l’expérience.

Dans cette expérience, nous pouvons observer que la bentonite a dans un premier temps pénétré dans le fritté sous forme de fluide visqueux, puis son seuil de contrainte a augmenté, l’empêchant de pénétrer plus loin, et seule l’eau a ensuite été aspirée dans le fritté.

Nous pouvons observer que dans les cas de ces deux fluides à seuil, le fritté se sature immédiatement en eau, puis aucun transfert entre fluide et fritté n’est mesuré. Pour que le fritté aspire de l’eau au fluide à seuil, il est nécessaire que celui-ci se contracte. Il semble donc que les forces capillaires induites par le fritté sont très supérieures aux forces permettant de contracter ces deux fluides à seuil pendant la mesure.

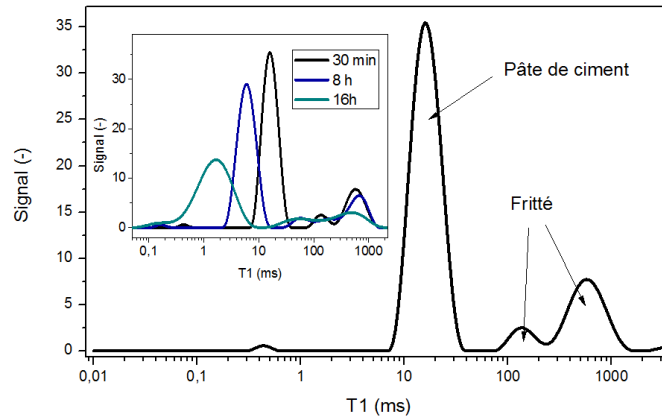


Figure 5.3 – Distribution de temps de relaxation initiale dans le système ciment+fritté où la pâte de ciment a un E/C de 0,4. En insert, les distributions de temps de relaxation à 8 et 16h.

5.1.3 Répartition initiale de l'eau

Nous pouvons comparer ces résultats à la même mesure réalisée avec une pâte de ciment. Ils sont présentés figure 5.3. Chaque mesure dure environ 30 minutes.

Dans un premier temps, nous étudions une concentration de référence, $E/C = 0,4$, afin de présenter les transferts qui peuvent se produire dans ce type d'échantillon. Nous ferons ensuite varier la concentration pour des E/C de 0,30 à 0,63.

5.1.3.1 Concentration de référence

Sur la distribution de temps de relaxation à l'état initial, nous pouvons vérifier que le temps de relaxation de la pâte de ciment ($T_1 = 20$ ms) est différent du temps de relaxation de l'eau dans le fritté. En effet, l'eau du fritté présente deux temps de relaxation d'environ 120 ms et 600 ms. De cette manière, on peut distinguer et quantifier l'eau dans le fritté et l'eau dans la pâte de ciment à chaque instant pendant la prise.

Il est intéressant de noter qu'étant donnée la taille moyenne des grains de ciment, il serait possible que ceux-ci pénètrent dans le fritté de la même manière que l'eau. Cependant, on peut exclure cette hypothèse car le signal obtenu par RMN correspond bien au signal que l'on obtient en mettant simplement de l'eau dans le fritté. Si l'eau pénétrait dans le fritté dans la pâte de ciment, les protons de l'eau seraient soumis à l'influence des grains de ciment qui sont de taille très inférieure aux billes du fritté. Leur signal serait donc le même que celui de protons dans la pâte de ciment à l'extérieur du fritté.

Pour s'en convaincre, on peut découper les échantillons en deux après la prise pour regarder si on observe un front de pénétration de ciment dans le fritté. On peut voir figure

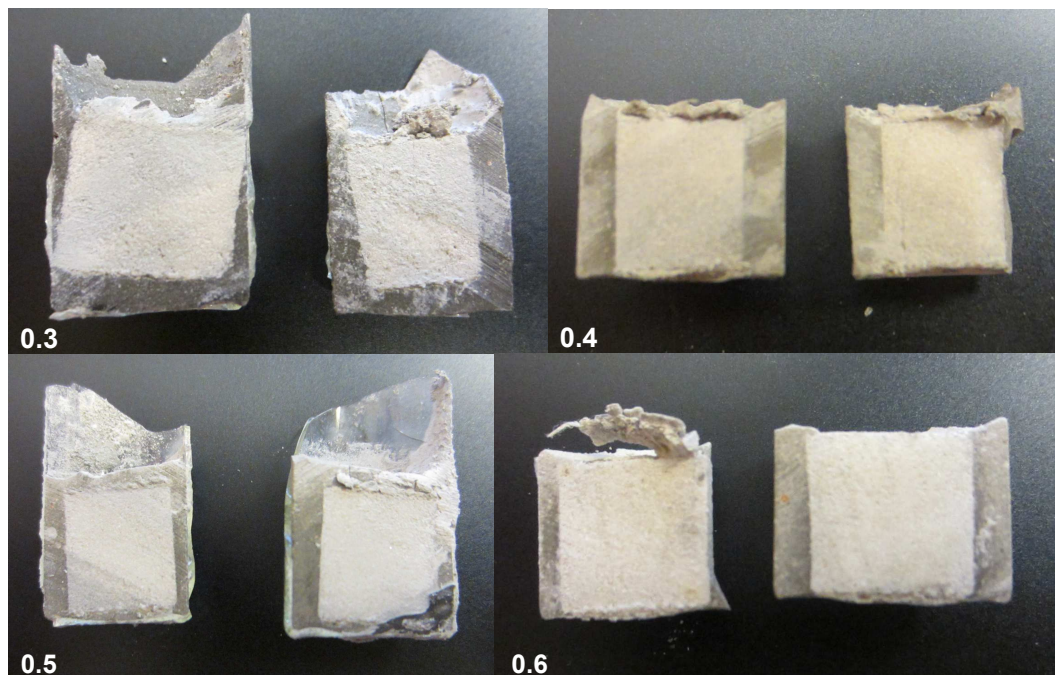


Figure 5.4 – Photos des échantillons de ciment+fritté après la prise. Le E/C initial de la pâte de ciment est indiqué pour chaque échantillon.

5.4 que les grains de ciment ne pénètrent pas dans le fritté.

Dès la première mesure, le fritté est saturé en eau. Comme il était sec au départ, cela signifie qu'il a absorbé cette eau pendant les premières minutes. En réalité, il est possible que cette imbibition se fasse pendant la mise en place de l'échantillon. En effet, le temps de mise en place de l'échantillon peut aller de 1 à 2 minutes après le premier contact du fritté avec la pâte de ciment (la pâte de ciment est placée dans le fond du tube, le fritté est enfoncé dedans et on ajoute ensuite de la pâte pour ajuster son niveau juste au dessus du fritté). Or, nous avons pu mesurer que le temps d'imbibition du fritté est inférieur à 2 min.

5.1.3.2 Différentes concentrations

Dans le cas d'un E/C de 0,4, le fritté est donc immédiatement saturé en eau. En réalité, c'est aussi le cas pour tous les autres frittés et quel que soit le E/C initial de la pâte de ciment. En connaissant la quantité d'eau retirée à la pâte de ciment par le fritté, on peut ainsi calculer le nouveau E/C de la pâte de ciment, qui est inférieur au E/C initial (figure 5.5).

Pour expliquer cette aspiration d'eau par le fritté quelle que soit la concentration de

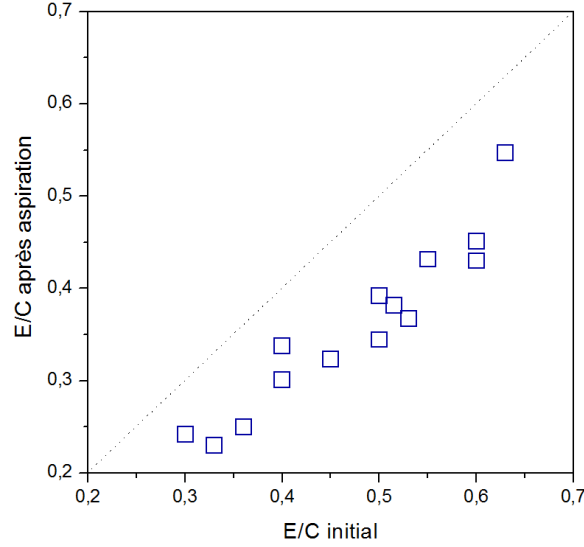


Figure 5.5 – E/C après aspiration d’eau par le fritté en fonction du E/C initial

la pâte de ciment, nous comparons la force capillaire induite par la présence du fritté avec la force nécessaire à l’aspiration d’eau dans la pâte de ciment.

Pour que l’absorption d’eau dans par le fritté ait lieu, il faut retirer de l’eau au ciment. Pour cela, soit le ciment garde le même volume et crée des vides dans sa structure, soit il se contracte. Pour vérifier cela, nous avons fait l’expérience de poser un gel, constitué de nanoparticules de silice hydrophiles [83], sur une pâte de ciment fraîche. Nous avons pu voir que la pâte de ciment se contracte lorsque le gel de silice absorbe de l’eau. Il est donc moins coûteux en énergie pour la pâte de ciment de se contracter que de créer des vides dans sa structure.

Pour calculer la dépression nécessaire à l’aspiration d’eau à la pâte de ciment, on peut considérer qu’elle correspond à la pression à exercer pour compresser la structure. Pour un fluide à seuil, la contrainte normale à appliquer à un cylindre de fluide pour qu’il se contracte dans un mouvement d’élongation uniaxiale s’écrit [84]

$$\tau_{zz} = \sqrt{3} \cdot \tau_c \quad (5.1)$$

Dans notre cas, les pâtes de ciment les plus concentrées conduisent à un E/C après aspiration par le fritté de 0,25 environ (voir figure 5.5). Pour notre calcul, nous choisissons E/C = 0,2, ce qui correspond $\phi_s = 0,61$. Or, nous avons vu dans le chapitre 3 qu’il est possible d’exprimer la contrainte seuil d’une pâte de ciment en fonction de sa fraction solide ϕ_s . En extrapolant les données de la figure 3.7 issues de mesures rhéométriques sur des pâtes de ciment de différentes concentrations, nous obtenons une valeur de $\tau_c = 1200$ Pa, soit $\tau_{zz} = 2080$ Pa.

Par ailleurs, la capillarité crée une dépression ΔP qui s'exprime

$$\Delta P = \frac{\sigma}{r} \approx \frac{6 \cdot \sigma}{R} \quad (5.2)$$

où σ est la tension superficielle, r le rayon des pores du fritté et R le rayon d'une bille constituant le fritté.

En prenant pour l'eau $\sigma = 0,07 \text{ N.m}^{-1}$ et pour le fritté $R = 1,8.10^{-4} \text{ m}$, nous obtenons $\Delta P = 2300 \text{ Pa}$, ce qui est supérieur à la pression nécessaire à la compression de la pâte de ciment pour lui retirer son eau, dans le cas de la pâte de ciment la plus concentrée. Cela confirme que la force capillaire induite par la présence du fritté suffit à aspirer de l'eau à la pâte de ciment dans toute notre gamme de concentrations.

Dans ce calcul, nous avons négligé les effets visqueux dus aux déplacements d'eau dans le ciment d'une part et dans le fritté d'autre part. Pour cela, nous avons supposé que les transferts d'eau dans ces deux milieux sont suffisamment lents pour ne pas avoir d'influence sur le phénomène que nous observons. Les deux forces que nous avons prises en compte semblent suffire à expliquer la migration d'eau de la pâte de ciment vers le fritté.

5.1.4 Transferts d'eau pendant la prise

Dans la configuration où le fritté se sature en eau quelle que soit la concentration du ciment, on obtient finalement une pâte de ciment avec un nouveau E/C et qui s'hydrate en présence d'eau.

Au cours de cette prise, on reçoit plusieurs informations :

- on peut s'intéresser à la quantité de signal total dans l'échantillon. En effet, celle-ci est associée à l'eau liquide dans l'échantillon et donc à l'eau non consommée par l'hydratation. Par différence avec le signal total initial, on peut ainsi mesurer la quantité d'eau consommée par le ciment pendant la prise,
- on peut également s'intéresser au signal associé à l'eau dans le fritté, soit la masse d'eau dans le fritté, qui nous donnera des informations sur les transferts d'eau entre le fritté et la pâte de ciment,
- on peut également mesurer le signal associé à l'eau dans la pâte de ciment, et donc la masse d'eau dans le ciment, qui est plus difficile à exploiter puisqu'il combine les transferts d'eau avec le fritté et la consommation au cours de l'hydratation.

Ces données sont résumées sur la figure 5.6 pour une pâte de ciment de E/C=0,4. On peut voir que la courbe de consommation d'eau a l'allure classique d'une courbe d'avancement d'hydratation dans le ciment, mesurée par calorimétrie par exemple (partie 3.1.1). De l'eau est consommée dans les premières minutes par les premières réactions

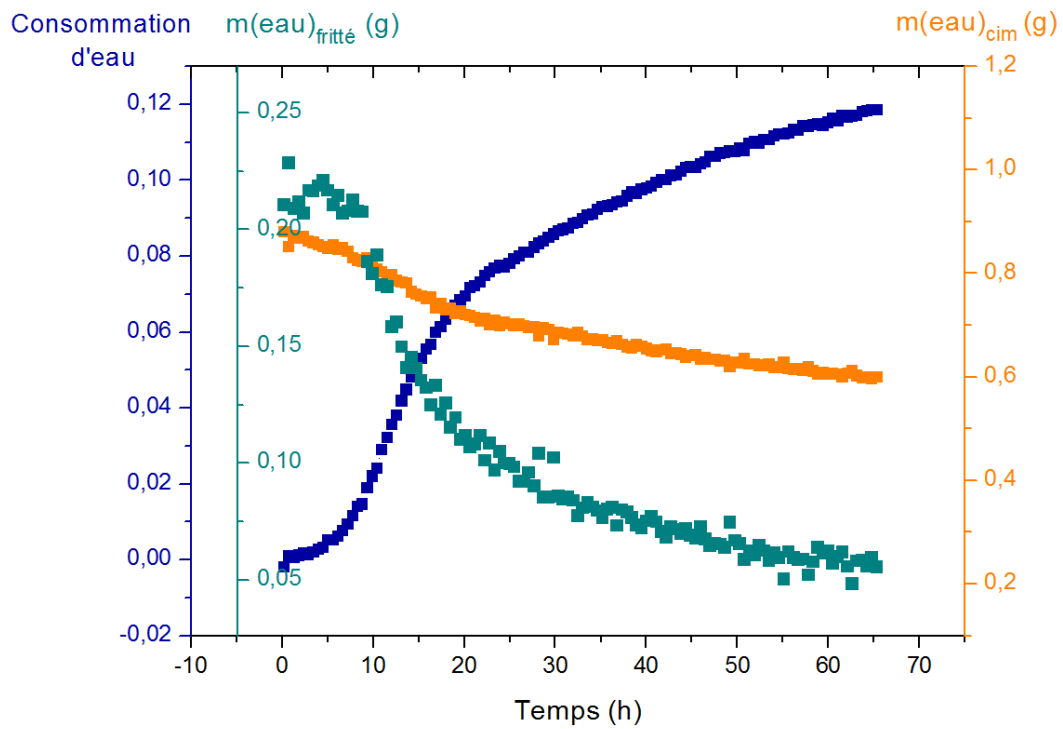


Figure 5.6 – Suivi de la consommation d’eau, de la masse d’eau dans le fritté et de la masse d’eau dans le liant au cours de la prise. La consommation d’eau correspond à la masse d’eau consommée divisée par la masse de ciment dans l’échantillon.

d'hydratation du ciment après le premier contact des grains anhydres avec l'eau, puis très peu d'eau est consommée pendant la période dormante, et finalement la réaction accélère, puis décélère. Il est normal que la consommation d'eau et l'avancement mesuré par le système soient similaires puisque l'avancement de la réaction dépend du nombre d'hydrates formés et donc de la quantité d'eau consommée.

On s'intéresse ensuite à l'eau dans le fritté, et on voit que dès le départ, le fritté a effectivement absorbé de l'eau, et qu'il la retransfère au ciment à partir d'environ 10h. Finalement, si on regarde l'évolution de la masse d'eau non consommée dans le ciment, on voit qu'elle diminue de manière assez constante au cours du temps, ce qui est le résultat à la fois de la consommation d'eau et du transfert d'eau du fritté vers la pâte de ciment. Par ailleurs, il semble en voyant ces données que l'accélération de la réaction d'hydratation soit liée au début du transfert d'eau du fritté vers le liant puisque les deux se produisent vers 10h.

Lors de la prise, nous avons pu voir partie 1.2.1 que la réaction d'hydratation s'accompagne d'une diminution de volume de la pâte de ciment due au fait que les hydrates sont plus denses que la somme de l'eau et du ciment anhydre (contraction Le Chatelier). Lorsque la pâte est encore un solide mou, elle peut se déformer pour compenser cette diminution de volume. Par contre à partir de quelques heures, la pâte est constituée d'un squelette solide indéformable dû aux grains soudés entre eux par les hydrates qui se traduit par une forte augmentation du module élastique (voir chapitre 3). Afin de compenser la perte de volume liée à l'hydratation, la pâte de ciment aspire alors de l'eau au fritté. Dans ces conditions, il est intéressant de noter que le volume de vide créé dans la pâte de ciment au cours de l'hydratation ne dépend que de la quantité d'hydrates formés, et donc de la masse d'eau consommée, et non de la concentration de la pâte. On peut dans ce cas représenter la masse d'eau consommée en fonction du volume d'eau aspirée dans le fritté pour toutes nos concentrations (figure 5.7).

On observe que quel que soit le E/C de la pâte de ciment, le volume d'eau aspiré par le ciment est proportionnel à la masse d'eau consommée. Le coefficient de la droite est le même, vaut environ 0,3. Or dans ses travaux, Neville [33] calcule que la diminution de volume pour 100 g de ciment complètement hydraté vaut 5.9 mL et que le volume d'eau dans les CSH (c'est-à-dire l'eau consommée pour l'hydratation) vaut 19 mL. Cela revient à un rapport de 0,31, qui est très cohérent avec la valeur de la pente trouvée pendant les premières heures de l'hydratation. La reprise de l'eau présente dans le fritté par la pâte de ciment est donc due à la contraction de Le Chatelier.

5.1.5 Effet de la présence d'éthers de cellulose

Les éthers de cellulose sont souvent utilisés comme rétenteurs d'eau dans les mortiers, afin que l'eau de ceux-ci ne soit pas aspirée par capillarité par le substrat poreux. Dans ce but, ils sont efficaces, mais leur mécanisme n'est pas encore tout à fait compris ([85],[86]). Ils ont également été testés dans le béton de chanvre afin de limiter la pénétration initiale

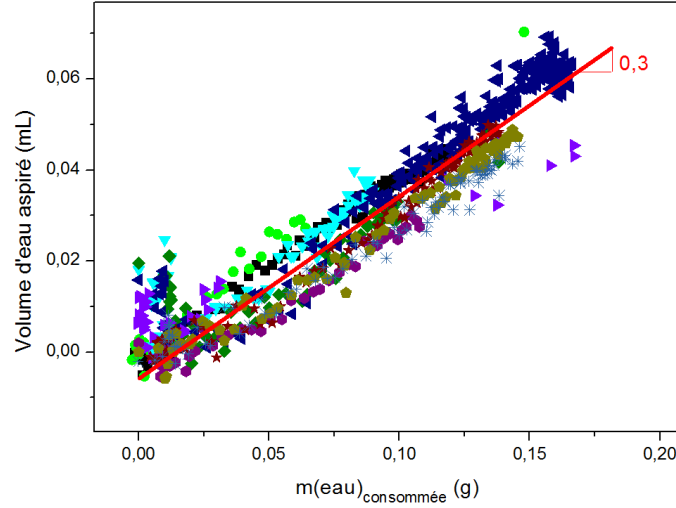


Figure 5.7 – Evolution du volume d’eau aspiré en fonction de la masse d’eau consommée pour différentes pâtes de ciment de E/C variant de 0,3 à 0,63.

d’eau dans le chanvre [2]. Nous avons donc souhaité étudier l’effet de la présence d’éthers de cellulose sur les transferts d’eau entre le fritté et la pâte de ciment, afin de mieux comprendre leur mécanisme.

Les résultats sont présentés en fonction du signal associé à l’eau présente dans le fritté. Nous comparons ici directement les signaux RMN car nous nous trouvons dans le cas de deux frittés de mêmes tailles mis en présence d’une quantité de liant très similaire. Sur la figure 5.8, on peut voir que dès la mesure initiale, il y a environ 5 fois moins d’eau dans le fritté lorsque la pâte de ciment contient des éthers de cellulose que dans la pâte de ciment de référence. Ensuite, la quantité d’eau dans le fritté n’augmente que très légèrement pendant quelques heures et forme un plateau, de manière similaire au ciment de référence, puis diminue à partir de 10h.

Sur cette figure, nous pouvons directement observer le fait que les éthers de cellulose bloquent rapidement la pénétration d’eau dans le fritté, même si celle-ci semble se poursuivre très légèrement au cours des premières heures. Ensuite, l’eau ressort du fritté aspirée par la pâte de ciment de la même manière que dans le ciment de référence, en raison de la contraction Le Châtelier.

5.1.6 Effet d’un gel de silice

Nous avons souhaité comparer les résultats obtenus avec le fritté précédent avec un matériaux dont les pores sont beaucoup plus fins. De cette manière, nous étudions si les transferts sont les mêmes lorsque la force capillaire exercée par le fritté est plus élevée.

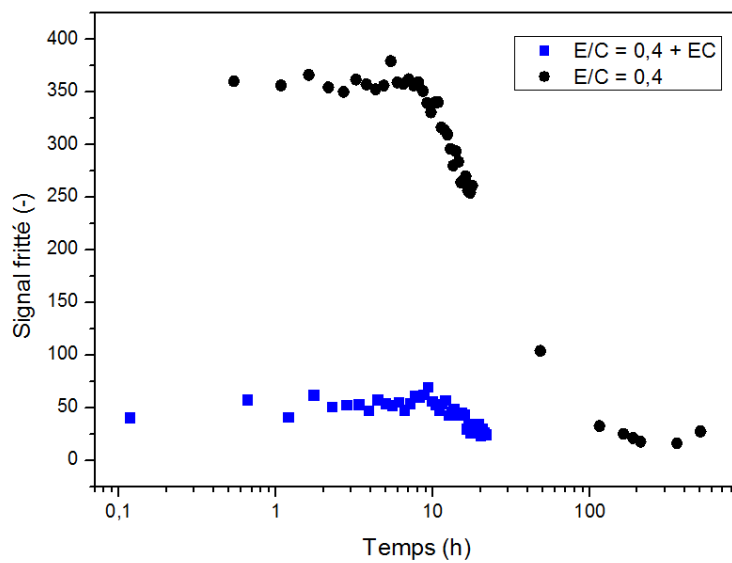


Figure 5.8 – Evolution de la quantité de signal associée à l'eau dans le fritté dans le cas d'une pâte de ciment de $E/C = 0,4$ contenant 0,5 % en masse d'éthers de cellulose comparé à la même configuration sans éthers de cellulose. En noir, signal de l'eau dans le fritté entouré de la pâte de ciment de référence. En bleu, signal de l'eau dans le fritté entouré de la pâte de ciment contenant des éthers de cellulose.

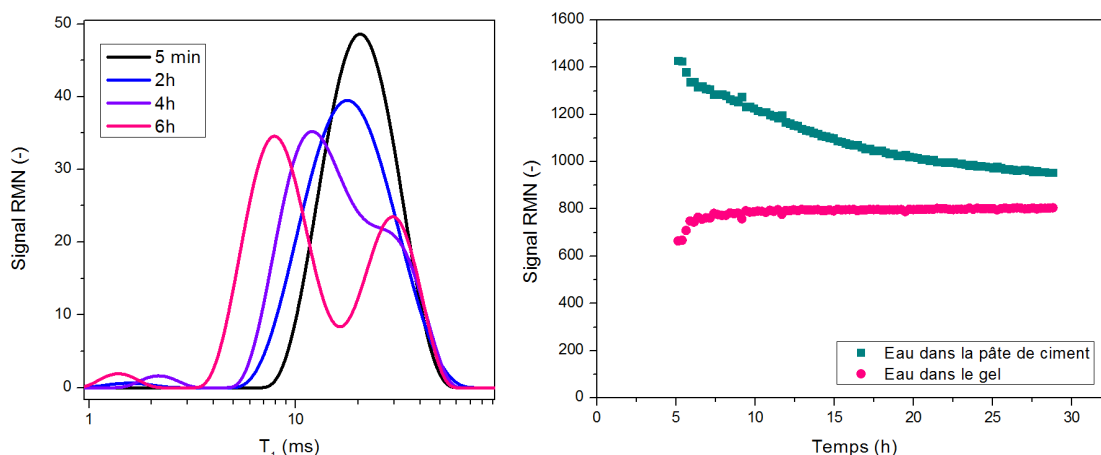


Figure 5.9 – A gauche : Distribution de temps de relaxation du système pâte de ciment + gel de silice. Avant 4 heures, les pics de l’eau dans le gel et dans la pâte sont confondus. Ensuite, ils se distinguent : le pic situé aux T_1 les plus courts correspond à l’eau dans la pâte de ciment, et le second pic à l’eau dans le gel de silice. A droite : Evolution du signal dans la pâte de ciment et dans le gel de silice au cours du temps.

Pour cela, nous avons choisi de travailler avec le gel de silice évoqué précédemment. Ce gel est composé de nanoparticules de silice (Ludox), et synthétisé selon le protocole décrit par Thiery [83].

Figure de gauche sur la figure 5.9, nous représentons la distribution de temps de relaxation dans le système. Immédiatement après le mélange, et jusqu’à 4 heures, 1 seul pic apparaît sur cette distribution. En effet, les temps de relaxation de l’eau dans le ciment et dans le gel de silice sont très proches et ne peuvent être séparés. Cependant, lorsque le ciment s’hydrate, son T_1 diminue. A partir de 4 heures, les deux pics commencent donc à se séparer. Nous avons mesuré l’aire sous chaque pic à partir d’environ 5 heures, afin d’en déduire la quantité de signal associée à l’eau dans le gel de silice et dans la pâte de ciment au cours du temps. Cette quantité de signal est proportionnelle à la quantité d’eau dans chaque phase du système. Les résultats sont présentés à droite sur la figure 5.9. La courbe représentant l’évolution du signal dans la pâte de ciment diminue significativement au cours du temps, ce qui montre que le ciment s’hydrate. On peut remarquer qu’initialement, le gel de silice a absorbé de l’eau, et que, par la suite, la quantité d’eau dans le gel reste globalement constante. Cela signifie que dans ce cas, le ciment n’aspire pas d’eau au gel, contrairement au cas du fritté. Les forces d’aspiration dues à la contraction Le Châtelier sont donc inférieures aux forces capillaires dues à la présence du gel.

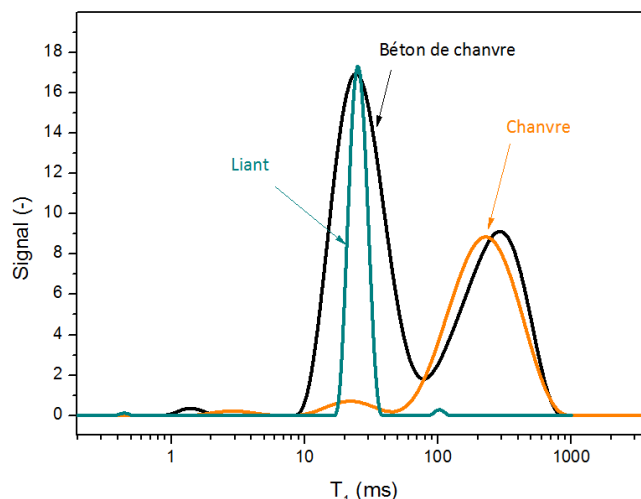


Figure 5.10 – Distribution de temps de relaxation d'un béton de chanvre de référence à l'état initial.

5.2 Béton de chanvre

Nous avons étudié, grâce à notre système modèle, les transferts d'eau entre une pâte de ciment et un milieu poreux simple. Nous étudions dans cette partie les transferts dans un béton réel.

5.2.1 Répartition initiale de l'eau

5.2.1.1 Distribution de temps de relaxation

Comme nous avons pu le voir dans les deux chapitres précédents, l'eau du liant seul et l'eau dans le chanvre seul ont des temps de relaxation très différents, de l'ordre de 30 ms et 300 ms respectivement. La distribution de temps de relaxation d'un béton de chanvre juste après sa mise en place (figure 5.10) présente deux temps de relaxation très différents pour l'eau dans le liant et dans le chanvre. Cela avait déjà été montré dans le cas de l'utilisation d'une formulation commerciale de liant de béton de chanvre et avec un chanvre différent [8]. Cette séparation des pics permet d'évaluer la quantité d'eau dans chaque constituant du béton de chanvre au cours de la prise.

On peut remarquer que dans cette répartition initiale, un signal non nul de l'eau dans le chanvre peut être mesuré car celui-ci s'est déjà imbibé, au moins en partie.

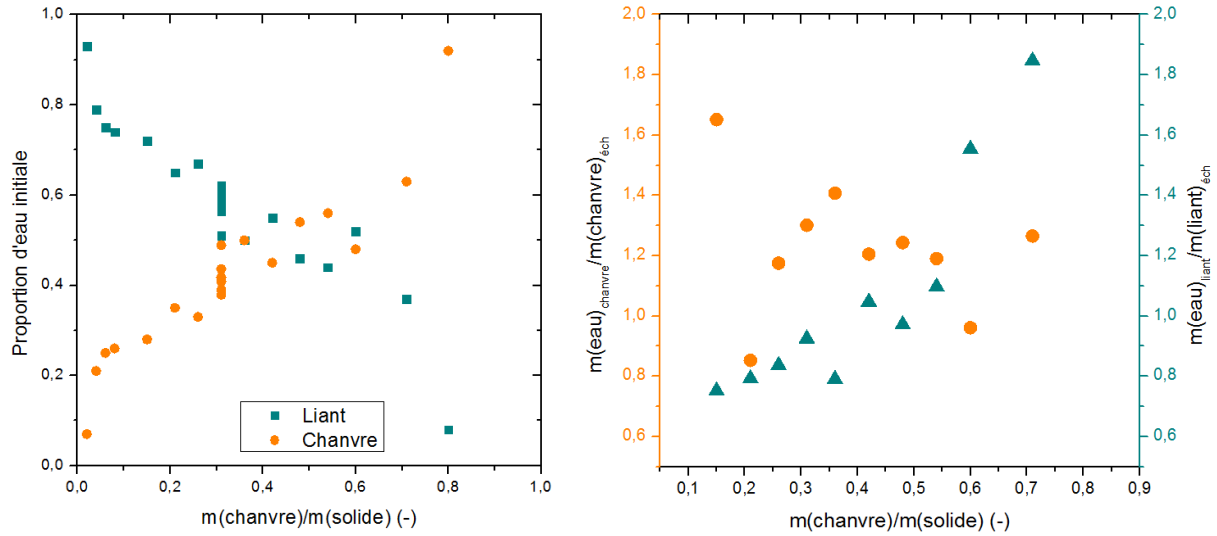


Figure 5.11 – A gauche : Répartition initiale de l’eau dans le chanvre et dans le liant en fonction de la fraction en chanvre du mélange.

A droite : eau absorbée par le chanvre et eau dans le liant en fonction de la fraction en chanvre du mélange.

5.2.1.2 Effet de la fraction en chanvre

Nous avons voulu dans un premier temps regarder l’effet de la fraction de chanvre par rapport à la quantité totale de solide (chanvre + liant + chaux) sur la répartition d’eau initiale. Malheureusement, pour faire varier considérablement les proportions de liant et de chanvre, il faut ajuster la quantité d’eau. En effet, plus il y a de chanvre, plus il faut ajouter d’eau au mélange, car d’une part le chanvre absorbe de l’eau, et d’autre part, le liant doit être plus fluide afin de bien enrober toutes les particules de chènevotte. Pour les résultats présentés figure 5.11, nous avons donc fait varier la fraction de chanvre sur solide de 0,02 à 0,8, en adaptant pour chaque mélange la quantité d’eau.

Sur la figure de gauche (figure 5.11), on peut voir la répartition initiale de l’eau entre le chanvre et le liant selon la fraction de chanvre dans le mélange. En particulier, il est intéressant de noter que lorsque le chanvre est présent en faible quantité, il absorbe déjà une bonne partie de l’eau.

Sur la figure de droite (figure 5.11) sont représentées les masses d’eau associées au liant et au chanvre pour chaque formulation. Nous avons cependant exclu les formulations extrêmes, c’est-à-dire de 0,02 à 0,08 et la 0,8, et en particulier les formulations contenant peu de chanvre. En effet, le mélange est préparé en grande quantité et la partie prélevée pour former l’échantillon n’est pas représentative du mélange initial. Sur les mesures de 0,15 à 0,7, on peut voir que dans tous les cas, la masse d’eau absorbée par le chanvre reste

assez constante : le chanvre absorbe entre 1 et 1,5 fois sa masse en eau, ce qui correspond à la masse d'eau qu'il absorbe très rapidement dans une première phase lorsqu'il est mis en contact avec un excès d'eau (voir partie 4). Dans le même temps, la quantité d'eau associée au liant augmente, ce qui signifie que sa fraction solide diminue. Il semblerait donc que lors de la mise en contact du chanvre sec avec la pâte de liant, le chanvre absorbe toujours la même quantité d'eau et laisse le reste au liant.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences au cours desquelles nous avons fait varier uniquement la fraction d'eau, tout en gardant le même rapport chanvre sur solide. Pour ces expériences, nous explorons la gamme maximum que nous permet la texture du mélange : pour le mélange le plus sec, les particules de chènvette doivent être uniformément recouvertes de liant et pour le mélange contenant le plus d'eau, on doit garder un liant homogène qui ne sédimente pas.

Les résultats de ces expériences sont regroupés dans la figure 5.12. En ne faisant varier que la quantité d'eau dans le mélange, il n'est pas évident de comprendre ce qui détermine la répartition initiale de l'eau dans le béton. En effet, il semble que lorsque la quantité d'eau augmente dans le mélange, la quantité d'eau augmente à la fois dans le liant et dans le chanvre, alors qu'on aurait pu penser, d'après les résultats précédents, que le chanvre absorbe toujours la même quantité d'eau et que le liant prend le reste. On peut cependant imaginer que si le liant est trop "sec" initialement, les forces qui conduisent l'eau à recouvrir les particules sont grandes.

Par ailleurs, le résultat peut dépendre des morceaux de chènvette utilisés ou de la représentativité du mélange prélevé par rapport au mélange initial. Ces deux éléments pourraient expliquer la dispersion des résultats observée pour la répartition de l'eau dans le chanvre.

D'après ces résultats, nous ne sommes donc pas en mesure d'expliquer ce qui gouverne la répartition d'eau initiale dans le béton de chanvre. Cependant, il semble probable que ni le liant ni le chanvre ne soient réellement dominants dans cette répartition, pour les concentrations que nous utilisons.

5.2.2 Transferts pendant la prise

Grâce à la première mesure, nous avons pu accéder à la répartition initiale de l'eau dans le béton de chanvre. De cette manière, nous avons pu voir que le chanvre s'imprègne d'eau très rapidement. Nous pouvons également étudier les évolutions de la distribution de temps de relaxation au cours du temps dans le béton. Figure 5.13, nous avons représenté les courbes de distribution de temps de relaxation pour un béton de référence à plusieurs moments au cours de la prise.

Dans un premier temps, on peut remarquer que le T_1 correspondant au maximum du

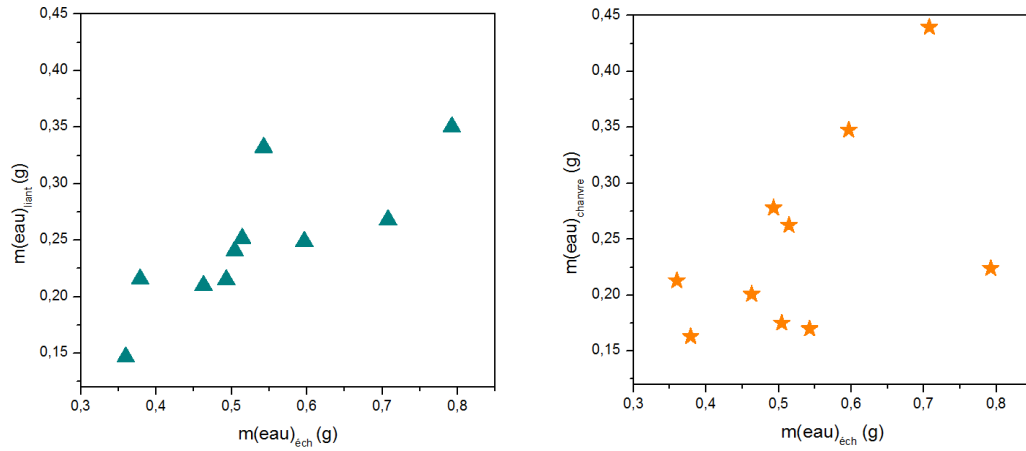


Figure 5.12 – Répartition initiale de l’eau dans des bétons de chanvre pour lesquels seule la fraction d’eau introduite est modifiée.

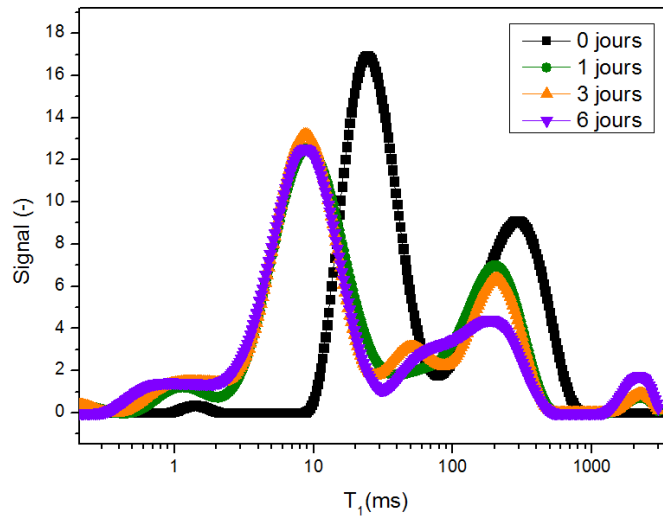


Figure 5.13 – Evolution de la distribution de temps de relaxation d’un béton de chanvre de référence au cours de la prise.

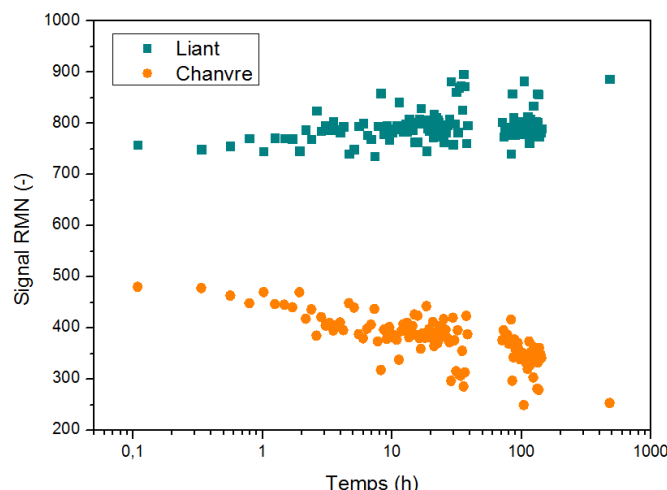


Figure 5.14 – Evolution du signal associé à l’eau dans le liant et l’eau dans le chanvre au cours de la prise du béton.

pic représentatif de l’eau dans le liant (entre 8 et 30 ms) se décale vers les T_1 les plus faibles entre la mise en place et le jour suivant. Cela s’explique par le fait que pendant la prise du liant, les hydrates précipitent dans les pores de la pâte de liant, augmentant ainsi le rapport entre la surface solide en contact avec l’eau pour un volume d’eau globalement peu modifié (voir partie 3). En conséquence, le T_1 mesuré diminue. Dans le même temps, l’aire sous le pic correspondant à l’eau dans le chanvre (vers 200 ou 300 ms) semble diminuer.

Pour mieux visualiser les quantités d’eau dans le chanvre et le liant au cours du temps, nous avons représenté l’aire sous chaque pic, proportionnelle à la quantité d’eau dans le pore associé, au cours de la prise du béton (figure 5.14).

Sur cette figure, il est intéressant de noter que la quantité d’eau que le chanvre a absorbé avant la première mesure n’augmente pas par la suite. Cela signifie qu’une fois cette quantité absorbée, le chanvre n’absorbe plus d’eau, contrairement au cas d’un chanvre en présence d’un excès d’eau (chapitre 4). Par ailleurs, on peut voir dans un premier temps que le signal associé à l’eau dans le chanvre diminue au cours du temps, ce qui signifie que la quantité d’eau dans le chanvre diminue pendant la prise. L’échantillon étant fermé, cette diminution atteste d’un transfert d’eau du chanvre vers le liant. Ce transfert est probablement dû à la contraction du ciment qui aspire l’eau au chanvre au cours de sa prise.

D’autre part, on voit que le signal associé à l’eau du liant, qui correspond à la quantité d’eau liquide dans le liant, augmente très légèrement. Cette quantité d’eau liquide dans la pâte de liant résulte à la fois de l’eau transférée par le chanvre et de la consommation d’eau par le ciment au cours de son hydratation.

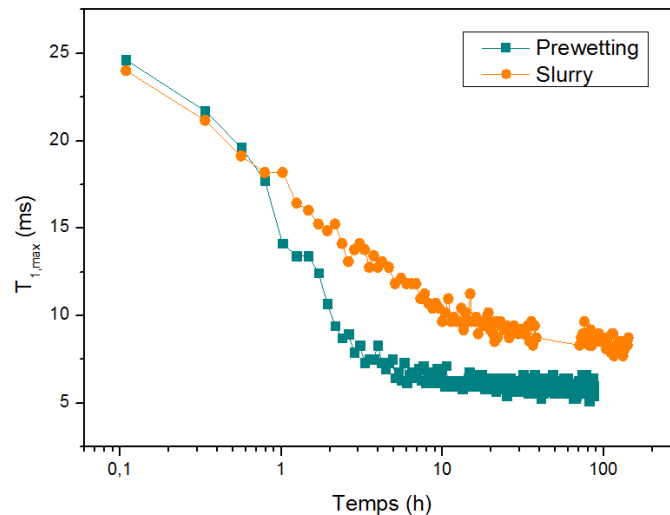


Figure 5.15 – Evolution des T_1 associés à l’eau du liant dans le béton de chanvre, pour un échantillon fabriqué en slurry (orange) et un échantillon fait en prewetting (bleu).

5.2.3 Influence de la méthode de mélange

Jusqu’ici, nous avons réalisé des mesures en utilisant la méthode slurry exclusivement. Nous allons maintenant comparer cette méthode slurry, dans laquelle le chanvre est introduit sec, avec la méthode prewetting, dans laquelle le chanvre est prémouillé avec un tiers de l’eau de gâchage.

On peut voir figure 5.15 que l’évolution du T_1 associé au liant du béton n’évolue pas de la même manière dans le béton fabriqué selon les méthodes prewetting et slurry. En effet, dans le béton fabriqué en slurry, le T_1 diminue de manière continue et constante pendant les premières heures de la prise du liant. Dans le béton fait avec la méthode prewetting, la diminution de T_1 est plus brusque autour d’une heure, puis plus lente par la suite, mais reste finalement inférieure au T_1 de l’échantillon fait en slurry. La méthode de mélange semble donc avoir un effet sur l’évolution de la structure poreuse du liant au cours de la prise. Nous pourrions étudier dans le chapitre 6 les conséquences de cette différence au moment de la prise sur les propriétés finales du matériau.

5.3 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié les transferts d’eau dans un béton de chanvre très modèle (liant modèle et chanvre modèle). Cela nous a permis de voir que dans le cas d’un fritté mis en contact avec un fluide à seuil, thixotrope ou non, le fritté absorbe de l’eau rapidement après la mise en contact, puis aucun transfert n’a lieu. En remplaçant le liant modèle par une pâte de ciment, nous avons pu voir que quelle

que soit la concentration de la pâte de ciment, le fritté absorbe de l'eau par capillarité. Cependant, par la suite, cette eau est récupérée par le ciment qui l'aspire du fait de la diminution de volume qui a lieu au moment de l'hydratation. Dans le cas du béton de chanvre, nous avons pu observer des transferts très similaires : dans une première partie, le chanvre absorbe très rapidement de l'eau, de même que lorsqu'il est plongé dans de l'eau. Par la suite, il rend cette eau au ciment, certainement là encore à cause de la diminution de volume due à l'hydratation qui crée une aspiration d'eau. Enfin, nous avons pu voir que la méthode de préparation du béton semble avoir une légère influence sur la prise du liant.

Chapitre 6

Transferts en atmosphère humide

Contents

6.1	Adsorption d'eau dans le béton de chanvre	170
6.1.1	Mesures d'adsorption	170
6.1.1.1	Liant	171
6.1.1.2	Chanvre	172
6.1.1.3	Béton	173
6.1.2	Cinétique d'adsorption de l'eau	175
6.1.2.1	Liant	175
6.1.2.2	Chanvre	176
6.1.2.3	Béton	176
6.2	Transferts d'humidité à l'échelle d'un mur	181
6.2.1	Taux d'humidité	181
6.2.2	Localisation de l'eau adsorbée	182
6.2.2.1	Humidification	182
6.2.2.2	Séchage du béton de chanvre après la prise	183
6.3	Conclusion	185

Dans ce chapitre, l'objectif est d'étudier les transferts de vapeur d'eau dans le béton de chanvre après la prise, afin d'expliquer ses propriétés hygrothermiques particulières. Dans ce but, l'adsorption d'eau dans le béton de chanvre est mesurée de deux manières. D'une part, nous souhaitons savoir si l'eau s'adsorbe préférentiellement dans l'un ou l'autre des composants du béton de chanvre. Pour cette mesure, nous avons travaillé sur des échantillons de 3 cm³ avec le Minispec. D'autre part, nous avons réalisé des éprouvettes à l'échelle d'un mur destinées à une étude par IRM, afin de voir dans quelle zone du mur l'eau s'adsorbe.

6.1 Adsorption d'eau dans le béton de chanvre

Pour mieux comprendre l'adsorption d'eau dans le béton de chanvre, nous regardons dans un premier temps l'adsorption dans le liant et dans le chanvre sur de petits échantillons.

Les mesures d'adsorption d'eau sont réalisées à l'aide du Minispec, grâce au dispositif expérimental présenté au chapitre 2. En complément de ces mesures RMN, nous pesons l'échantillon, ce qui permet de connaître la masse d'eau adsorbée. En comparant ces deux données, nous pouvons vérifier la pertinence des mesures RMN, qui seront ensuite utilisées pour localiser l'eau adsorbée et réaliser des suivis d'adsorption d'eau dans les différents échantillons.

Le signal total mesuré dans ces conditions correspond au signal dû à l'eau, mais aussi au signal que donne l'échantillon sec. Il est donc nécessaire de quantifier le signal émis par l'échantillon avant humidification afin de connaître le signal correspondant à l'eau adsorbée. Pour cette raison, le signal de l'échantillon est mesuré avant humidification et soustrait aux valeurs mesurées ensuite.

Les échantillons de chanvre sont soumis à une température de 60°C jusqu'à stabilisation avant la mesure, et les échantillons de liant à 40 °C. Le béton dont l'humidification est suivie a également été stabilisé à 60°C, mais les bétons de différentes formulations ou soumis à différentes humidités relatives étaient soumis à la température et humidité ambiantes avant les mesures. Pour cette raison, la masse d'eau adsorbée est parfois négative car elle correspond à de l'eau qui a quitté l'échantillon lorsque celui-ci est soumis à des conditions de faible humidité.

6.1.1 Mesures d'adsorption

Les mesures de cette partie sont réalisées lorsque les échantillons de béton "pris" sont stabilisés à l'humidité relative à laquelle ils sont soumis. En réalité, leur masse n'est pas complètement stabilisée car cela peut prendre plus d'une centaine de jours. Cependant, les mesures sont réalisées au bout de 60 jours, et dans le cas du chanvre et du béton, on peut considérer que la masse évolue très peu par la suite. Pour le liant en revanche, nous verrons que ce n'est pas le cas, nous avons donc mesuré les échantillons après le même temps à une humidité relative donnée afin qu'ils soient comparables.

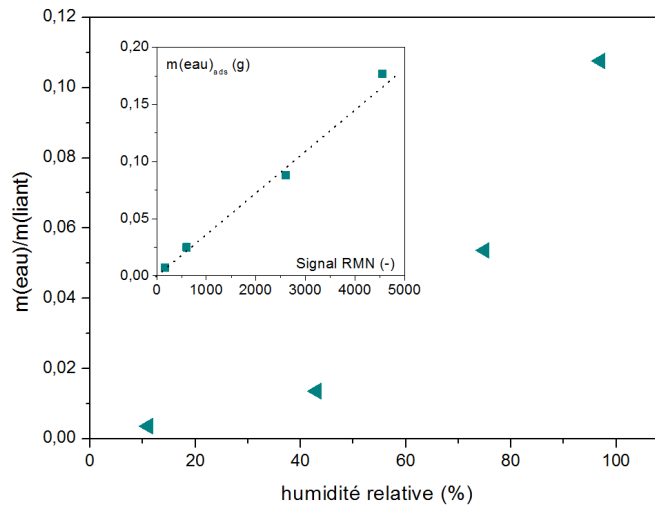


Figure 6.1 – Taux d’eau adsorbée dans le liant placé dans différentes humidités relatives après stabilisation. En insert, droite d’équivalence entre la masse d’eau adsorbée et le signal mesuré par RMN.

6.1.1.1 Liant

Les liants utilisés dans cette partie sont fabriqués dans les mêmes conditions que les liants utilisés pour les suivis de prise. Ils sont ensuite laissés 3 mois tubes fermés, puis ouverts jusqu’à stabilisation à l’atmosphère ambiante.

Influence de l’humidité relative

Pour une formulation identique, nous nous intéressons à l’influence de l’humidité relative imposée à l’échantillon. Nous travaillons avec un mélange ciment-chaux à 50 % en masse de chaux pour être représentatif de notre liant de référence du béton de chanvre. Dans l’insert de la figure 6.1, nous représentons la masse d’eau adsorbée dans le liant en fonction du signal RMN mesuré. Dans ce cas, on peut observer que la masse d’eau adsorbée est proportionnelle au signal RMN. La valeur de la pente de cette droite nous permet de convertir le signal RMN en masse d’eau adsorbée dans les mesures de suivi d’adsorption d’eau. Cette conversion n’est valable que pour la séquence de mesure utilisée pour obtenir les valeurs de signal.

Figure 6.1, nous représentons la masse d’eau adsorbée dans le liant par rapport à la masse de liant en fonction de l’humidité relative à laquelle a été soumis l’échantillon. Nous pouvons observer que le taux d’eau dans le liant augmente avec l’humidité relative du milieu. L’eau s’adsorbe donc dans le liant d’autant plus que l’humidité relative est élevée.

Influence de la formulation

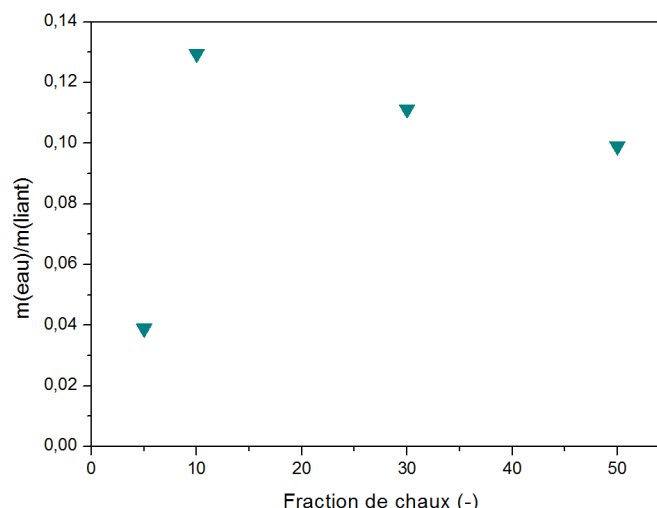


Figure 6.2 – Taux d’eau adsorbée dans des liants de différentes formulations placés à 97 % d’humidité relative. Les différentes formulations correspondent à différentes fractions de chaux, c’est-à-dire différentes valeurs de volume de chaux sur volume de solide initialement.

Pour comprendre ce qui détermine cette adsorption d’eau dans le liant, nous avons fait varier la formulation du liant. De cette manière, nous avons fabriqué des liants contenant de 5 à 50 % de fraction de chaux (volume de chaux sur volume de solide). Après la prise, tous ces liants ont été soumis à une humidité relative de 97 %.

Figure 6.2, nous représentons la fraction d’eau adsorbée dans le liant en fonction de la fraction de chaux du mélange. Nous observons que le mélange contenant 5 % de chaux semble être beaucoup moins favorable à l’adsorption d’eau que les mélanges contenant plus de chaux. Cependant, cet effet est visible entre 5 et 10 %, mais par la suite, la fraction de chaux ne semble avoir réellement d’influence sur la capacité d’adsorption d’eau du liant. On peut donc supposer que la chaux apporte de la surface supplémentaire dans le liant, par rapport à un même volume de ciment, et que les molécules d’eau peuvent s’adsorber sur cette surface. Néanmoins, des mesures complémentaires entre 0 et 10 % permettraient de confirmer cette hypothèse.

Il est à noter que cette expérience n’a été réalisée qu’une fois. Cela impose donc de reproduire cette expérience afin de confirmer sa reproductibilité.

6.1.1.2 Chanvre

De la même manière, il est possible de déterminer l’adsorption d’eau par le chanvre, après stabilisation à plusieurs humidités relatives. En représentant la masse d’eau adsorbée dans le chanvre en fonction du signal RMN (insert de la figure 6.3), nous pouvons vérifier que dans ce cas également, ces deux données sont proportionnelles. Nous utiliserons donc la valeur de la pente pour convertir le signal RMN en masse d’eau lors de la mesure de

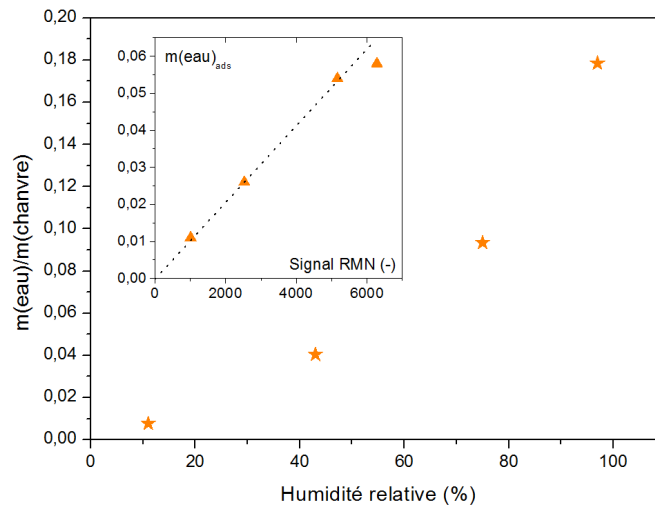


Figure 6.3 – Taux d'eau adsorbée dans le chanvre placé dans différentes humidités relatives après stabilisation

suivi d'adsorption d'eau dans le chanvre.

Nous pouvons voir figure 6.3 que le taux d'eau adsorbée augmente avec l'humidité relative imposée à l'échantillon. Cela confirme donc que de l'eau s'adsorbe dans le chanvre, d'autant plus que l'humidité relative est élevée.

6.1.1.3 Béton

Influence de l'humidité relative

Nous avons vu précédemment que le chanvre et le liant contiennent d'autant plus d'eau adsorbée que l'humidité relative est élevée. Nous pouvons désormais nous intéresser au comportement d'un béton de chanvre de la formulation de référence dans les mêmes conditions.

Dans l'insert figure 6.4, nous représentons la masse d'eau adsorbée dans le béton en fonction du signal RMN mesuré. Ces deux données sont proportionnelles, de même que pour le chanvre et le liant. La pente nous donne la correspondance entre la masse d'eau adsorbée et le signal RMN pour cette séquence de mesure.

Nous pouvons voir, figure 6.4 que le taux d'eau adsorbée dans le béton augmente avec l'humidité relative, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour le liant et le chanvre séparément. Les mesures représentées correspondent à la fois à des mesures réalisées sur des échantillons fabriqués par la méthode slurry et par la méthode prewetting. Pour chaque humidité relative, nous avons mesuré le signal d'un échantillon de chaque type de fabrication, et nous observons que les résultats sont identiques. Cela semble mon-

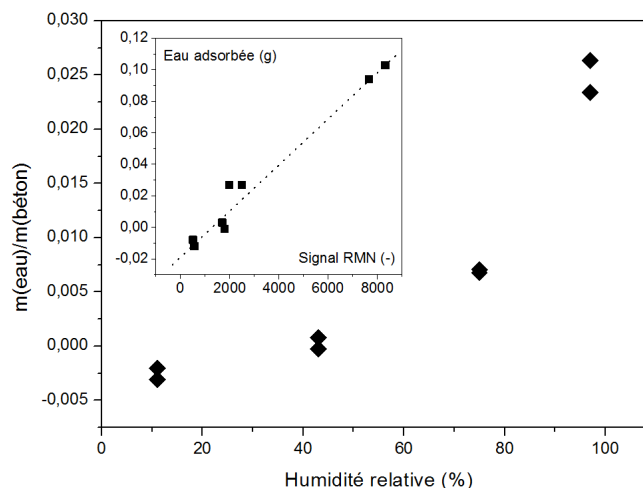


Figure 6.4 – Taux d’eau adsorbée dans le béton placé dans différentes humidités relatives après stabilisation. Pour les humidités relatives les plus faibles, la masse d’eau adsorbée est négative car la référence est le béton soumis à l’atmosphère ambiante.

trer que la méthode de fabrication n’a pas d’influence sur les propriétés hygroscopiques du matériau final.

Influence de la formulation

Pour comprendre ce qui détermine l’adsorption d’eau dans le béton de chanvre, nous avons fait varier la proportion de chanvre et nous avons placé les échantillons à 97 % d’humidité relative. Afin de faire varier largement cette concentration en chanvre, nous avons été contraints de modifier la concentration solide, comme évoqué dans le chapitre 5. Nous faisons ainsi varier le rapport de la masse de chanvre sur la masse de solide de 0,15 à 0,6.

Sur la figure 6.5, nous représentons la masse d’eau adsorbée dans le béton en fonction de la fraction en chanvre. Il semble que le taux d’eau adsorbée augmente légèrement avec la fraction en chanvre du matériau. Cependant, nous avons pu remarquer, en réalisant les expériences, que les résultats sont très variables. Cela peut être dû au fait que la fraction solide a été modifiée dans les différentes formulations ou que ces échantillons sont très sensibles aux conditions de mise en place, qui n’ont pas été assez bien contrôlées. Nous ne sommes donc pas en mesure de conclure sur la contribution du chanvre et du liant aux propriétés hygroscopiques du béton de chanvre.

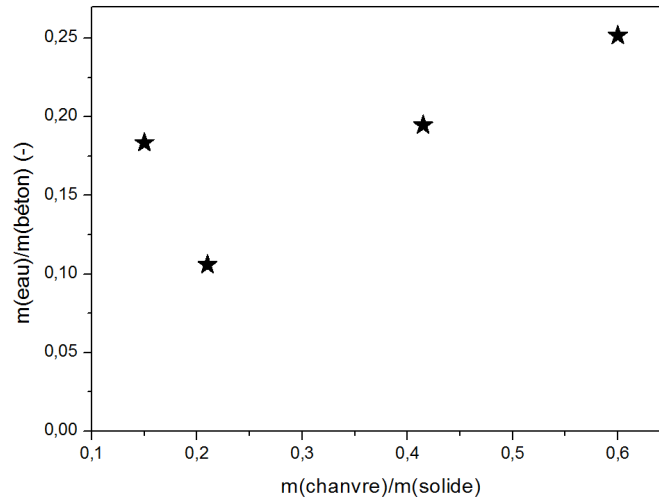


Figure 6.5 – Signal résultant de plusieurs formulations de béton placées à 97 % d'humidité relative

6.1.2 Cinétique d'adsorption de l'eau

Nous avons pu voir dans la partie précédente que plus l'humidité relative de l'environnement des échantillons augmente, plus leur taux d'eau adsorbée est important. Cependant, nous ne connaissons pas la cinétique de ces adsorptions. Grâce au dispositif présenté chapitre 2, nous pouvons mesurer le taux d'eau d'un échantillon placé à une humidité relative donnée de manière continue.

Etant capables de distinguer l'eau adsorbée dans le liant et dans le chanvre par RMN, nous pourrions comparer les cinétiques d'adsorption d'eau dans le chanvre et le liant seuls, ainsi que dans le béton.

6.1.2.1 Liant

Nous suivons l'adsorption d'eau dans le liant correspondant à la formulation de référence du béton de chanvre qui contient 50 % de chaux et 50 % de ciment en masse.

Sur la figure 6.6, nous représentons la masse d'eau adsorbée sur la masse de liant au cours du temps. On peut observer que le taux d'eau adsorbée augmente au cours du temps et ne semble pas se stabiliser pendant les 105 jours qu'ont duré le suivi. Il est important de préciser que cet échantillon est un bloc de liant dans le tube. La diffusion de vapeur d'eau à travers ce bloc est donc vraisemblablement plus lente qu'à travers la fine couche de liant qui entoure le chanvre dans le béton.

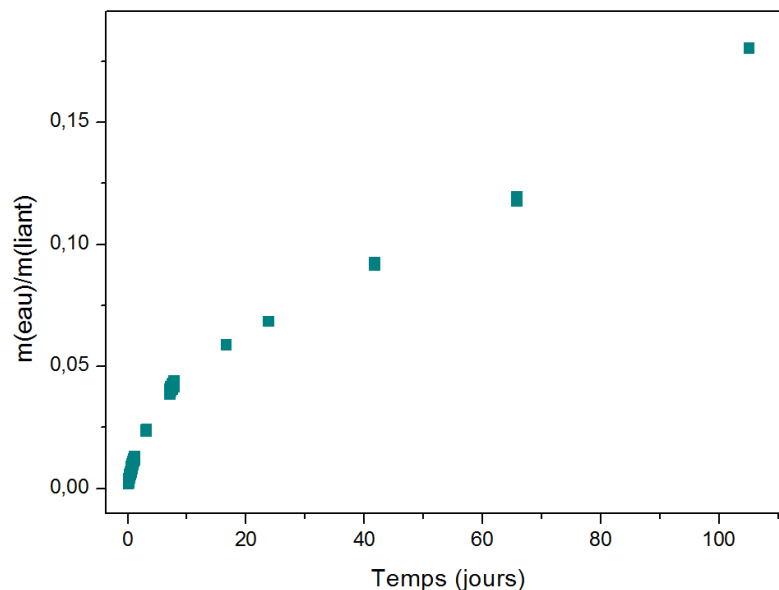


Figure 6.6 – Cinétique d’humidification du liant ciment-chaux composé à 50% en masse de chaux, à 97% d’humidité

6.1.2.2 Chanvre

De la même manière, nous avons suivi l’adsorption d’eau dans un échantillon de chanvre au cours du temps (figure 6.7). On peut ainsi voir que l’absorption d’eau se poursuit pendant 20 jours avant que le signal ne se stabilise. Cette durée est très inférieure à la durée de stabilisation du taux d’eau dans le liant précédemment mesurée par RMN.

La mesure étant longue, nous l’avons réalisée en deux mesures successives, une qui se termine vers 4 jours et la seconde qui commence vers 12 jours. Ces deux mesures semblent être légèrement décalées, ce que nous n’expliquons pas. Cependant, ce décalage n’empêche pas de voir la cinétique globale d’adsorption d’eau dans la chènevotte.

6.1.2.3 Béton

Localisation de l’eau adsorbée

De la même manière que pour le liant pris et le chanvre, il est possible de suivre l’humidification du béton de chanvre au cours du temps. Par ailleurs, comme nous l’avons vu au chapitre 5, il est possible, dans le béton de chanvre, de distinguer le signal de l’eau dans le liant de celui de l’eau dans le chanvre. De cette manière, on peut regarder où s’adsorbe l’eau préférentiellement. La détermination de l’eau associée au liant ou au chanvre peut être compliquée pendant les premières mesures car le signal étant faible, les pics sont mal

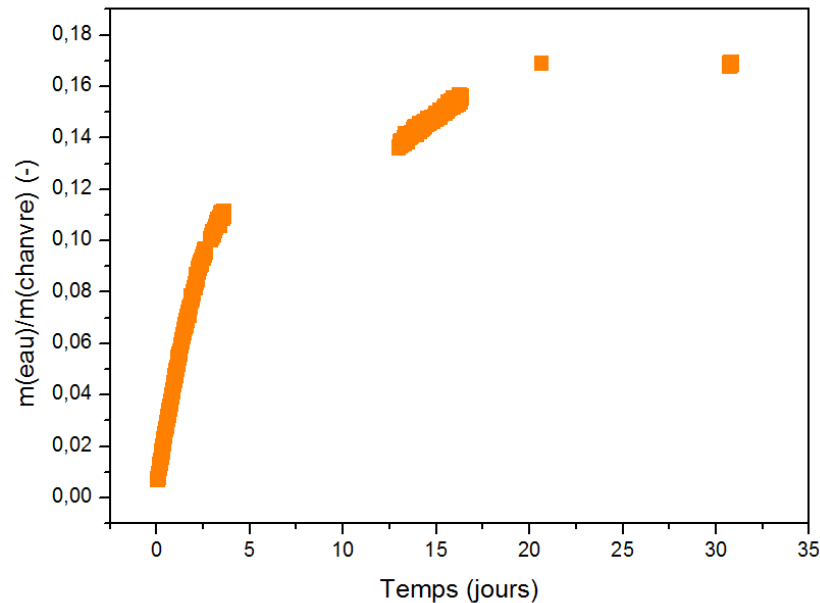


Figure 6.7 – Cinétique d'humidification du chanvre à 97% d'humidité

définis dans la distribution de temps de relaxation. Cependant, comme on peut le voir figure 6.8, lorsque le signal augmente, les pics sont plus faciles à définir, et on peut alors fixer le T_1 qui correspond à la séparation entre signal du liant et signal du chanvre dans le béton.

Sur la figure 6.9, nous suivons l'humidification d'un échantillon de béton de chanvre placé à 97 % d'humidité. On peut voir que l'adsorption d'eau dans le béton se poursuit pendant au moins 70 jours avant de se stabiliser. En réalité, il a été montré par pesée d'un échantillon placé à 97% d'humidité relative que la masse du béton de chanvre met plus de 200 jours à se stabiliser [14]. Cela semble cohérent avec la cinétique d'adsorption d'eau très lente observée précédemment dans le liant. Nous n'avons pas suivi l'échantillon jusqu'à stabilisation complète de son humidité, mais nous pouvons regarder, au cours de cette période, où s'adsorbe l'eau dans le béton, et en quelle quantité. Ainsi, nous pouvons voir que le signal correspondant à l'eau dans le chanvre et le signal correspondant à l'eau dans le liant, proportionnels aux masses d'eau adsorbées, sont très proches. Il y aurait donc presque autant d'eau qui s'adsorberait dans le chanvre, représentant 15 % en masse du béton frais, que d'eau adsorbée au liant, qui, anhydre, représentait 34 % de la masse du béton frais.

Dans un premier temps, nous pouvons étudier les cinétiques d'adsorption d'eau dans le chanvre et dans le liant du béton et les comparer au chanvre et au liant seul. On peut observer qu'aussi bien le chanvre que le liant absorbent de l'eau pendant au moins 60 jours

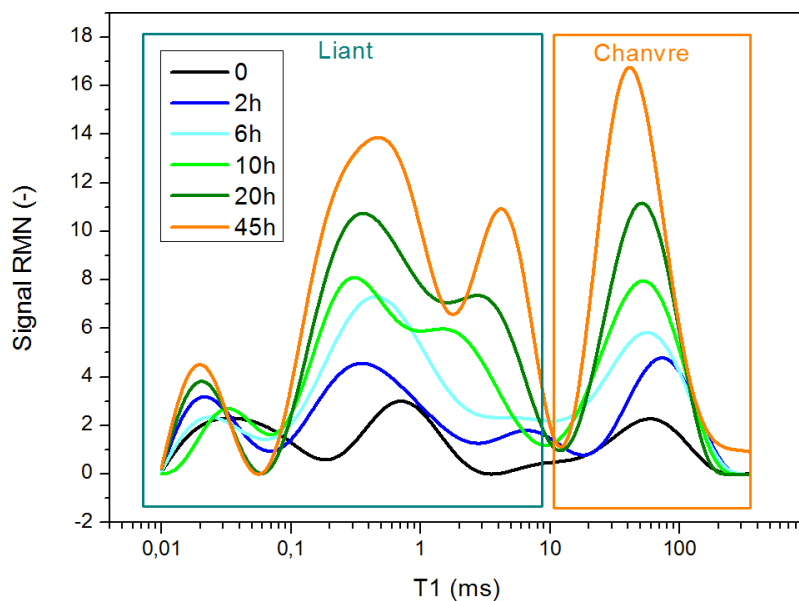


Figure 6.8 – Distribution de temps de relaxation pour l'échantillon de béton de chanvre soumis à 97 % d'humidité relative et dont on suit la cinétique d'adsorption d'eau.

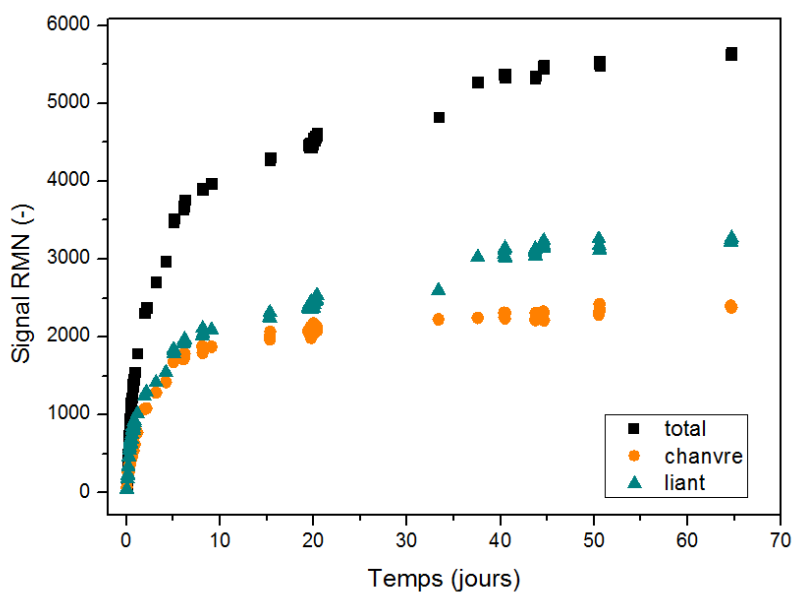


Figure 6.9 – Cinétique d'humidification du béton de chanvre (en noir). En orange et bleu respectivement, signal associé au chanvre et au liant dans le béton de chanvre respectivement.

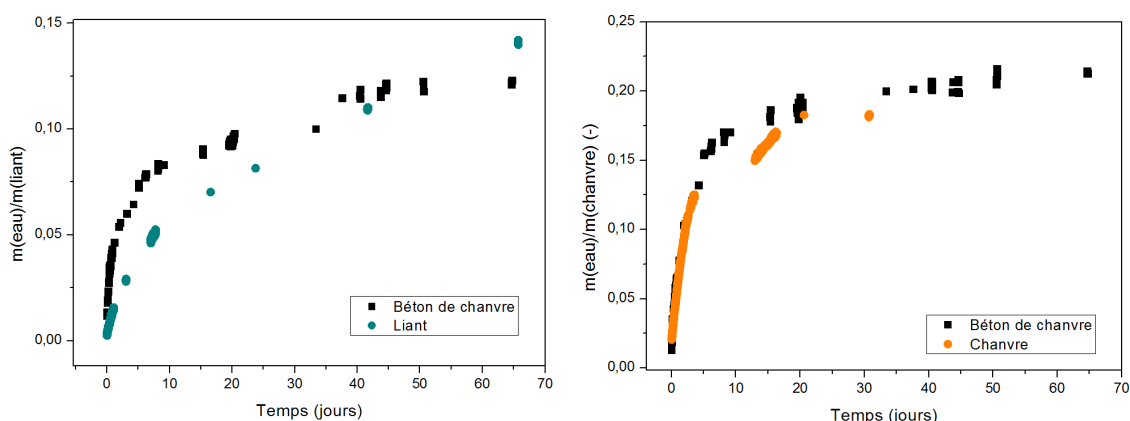


Figure 6.10 – A gauche : Comparaison de l'adsorption d'eau dans le liant seul et dans le liant du béton de chanvre. A droite : Comparaison de l'adsorption d'eau dans le chanvre seul et dans le chanvre du béton de chanvre.

lorsqu'ils sont dans le béton. Cela confirme la cinétique lente d'adsorption d'eau dans le liant qui n'est donc pas uniquement due au fait que l'échantillon de liant est un cube, donc très différent de la couche de liant en surface du chanvre dans le béton. Le chanvre absorbe également de l'eau pendant 60 jours, alors que seul, il semble se stabiliser en une vingtaine de jours. Cependant l'augmentation du taux d'eau dans le chanvre après 20 jours est très limitée, donc les deux cinétiques d'adsorption d'eau sont très similaires.

Il est également possible de comparer les taux d'adsorption d'eau atteints dans le chanvre et dans le liant seuls. Pour cela, nous comparons directement les valeurs de masse d'eau adsorbée divisée par la masse de chanvre ou de liant obtenues dans les deux cas. Les résultats présentés figure 6.10 semblent indiquer que l'eau s'adsorbe davantage dans le liant seul que dans le liant dans le béton. En revanche, les valeurs atteintes pour le chanvre sont très proches.

Suivi de désorption d'eau dans le béton de chanvre

Sur la figure de gauche figure 6.11, nous suivons la désorption de l'eau dans le même échantillon de béton de chanvre en présence de gels de silice desséchants. De cette manière nous mesurons le signal RMN associé à l'eau dans le liant et dans le chanvre du béton au cours du temps. La désorption semble se produire de manière homogène dans l'échantillon, c'est-à-dire que l'eau ne se désorbe pas préférentiellement du liant ou du chanvre.

Par ailleurs, on peut tracer l'inverse de la cinétique de désorption d'eau et la comparer à celle de l'adsorption (figure de gauche sur la figure 6.11). Pour cela, nous calculons l'inverse des valeurs de signal mesurées pendant la désorption et nous décalons ces valeurs

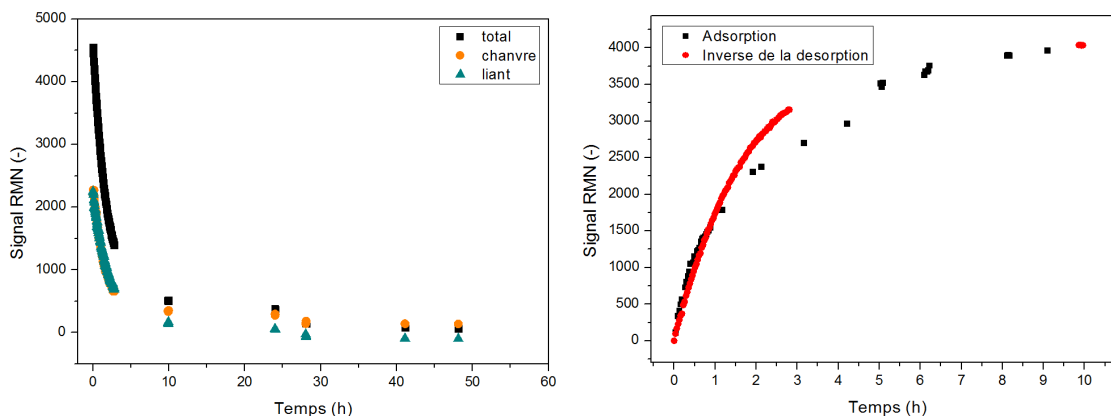


Figure 6.11 – A gauche : Cinétique de désorption d'eau dans le béton de chanvre. A droite : Comparaison de l'inverse de la désorption (en rouge) avec l'adsorption (en noir).

afin que la valeur initiale du signal pendant la désorption soit égale à la valeur initiale pendant l'adsorption. On peut remarquer que les deux courbes sont très similaires pendant les 10 premières heures. Il semble donc que les cinétiques d'adsorption et de désorption d'eau soient symétriques.

Nous n'avons pas comparé la suite des courbes car lors de la mesure de désorption, les sels desséchants se sont saturés en eau, et ne contribuaient plus à assécher le béton. Les sels ont ensuite été remplacés, mais la cinétique n'a pas pu être mesurée.

Ré-humidification du béton de chanvre

L'échantillon de béton de chanvre précédent, soumis à une humidification puis à une dessiccation a été de nouveau soumis à 97 % d'humidité relative. De cette manière, il est possible de comparer deux cinétiques d'adsorption d'eau successives.

Sur la figure 6.12, on peut observer que l'humidité de l'échantillon augmente avec le temps dans les deux cas, cependant la cinétique est différente. Cela peut s'expliquer par le fait que l'état initial n'est pas le même, car même après dessiccation et stabilisation du signal à la suite de la première humidification, le signal initial dans le béton est plus élevé à la seconde humidification qu'à la première. Cependant, la valeur initiale du signal n'est pas la seule différence entre ces deux courbes car la seconde humidification semble avoir une cinétique plus rapide que la première. Il semble donc que le béton de chanvre ait un comportement différent lors d'une seconde humidification qui a lieu après un cycle d'humidification-séchage que lors de la première humidification. Cela peut expliquer le fait qu'en pratique, il est observé qu'un mur met plusieurs années avant de se stabiliser et de faire apparaître les propriétés hygrothermiques particulières qui le caractérisent.

Cependant, il est important de noter que cette expérience préliminaire n'a été réalisée

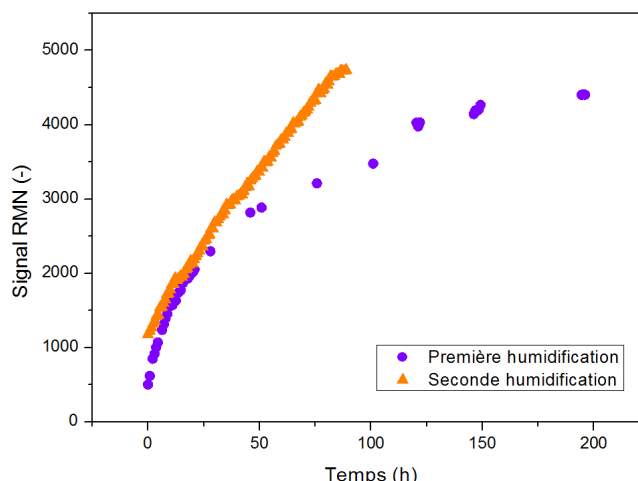


Figure 6.12 – Comparaison de la première et de la seconde humidification imposées au béton de chanvre.

qu'une fois. Il est donc nécessaire de la confirmer en étudiant sa reproductibilité.

6.2 Transferts d'humidité à l'échelle d'un mur

Dans la partie précédente, nous avons étudié l'adsorption d'eau dans le béton de chanvre sur des échantillons de 3 cm^3 , qui nous permettent de comprendre où s'adsorbe l'eau dans les différents composants du béton de chanvre, et de connaître sa cinétique. Nous nous intéressons dans cette partie, à la localisation de l'eau à l'échelle d'un mur, c'est-à-dire que nous cherchons à comprendre dans quelle partie d'un mur l'eau s'adsorbe préférentiellement. Pour cela, nous utilisons des éprouvettes cylindriques de 9 cm de diamètre et de 12 cm de hauteur, et réalisons des mesures à l'IRM.

Comme évoqué au chapitre 2, les éprouvettes semblent être farinées car elles sont friables et présentent une croûte plus résistante sur le dessus. Cependant, elles sont suffisamment résistantes pour nous permettre de réaliser nos tests.

6.2.1 Taux d'humidité

Dans un premier temps, nous comparons l'humidité de ces nouveaux échantillons soumis à des humidités relatives différentes aux résultats obtenus avec les échantillons Minispec. Les résultats (figure 6.13) montrent que dans le cas des échantillons de type "mur", le taux d'eau augmente également avec l'humidité relative. Pour cette mesure, de même que pour la mesure de l'échantillon "Minispec", nous avons utilisé comme référence un béton soumis à l'humidité relative ambiante, et non un béton séché à 60°C , ce qui explique qu'à

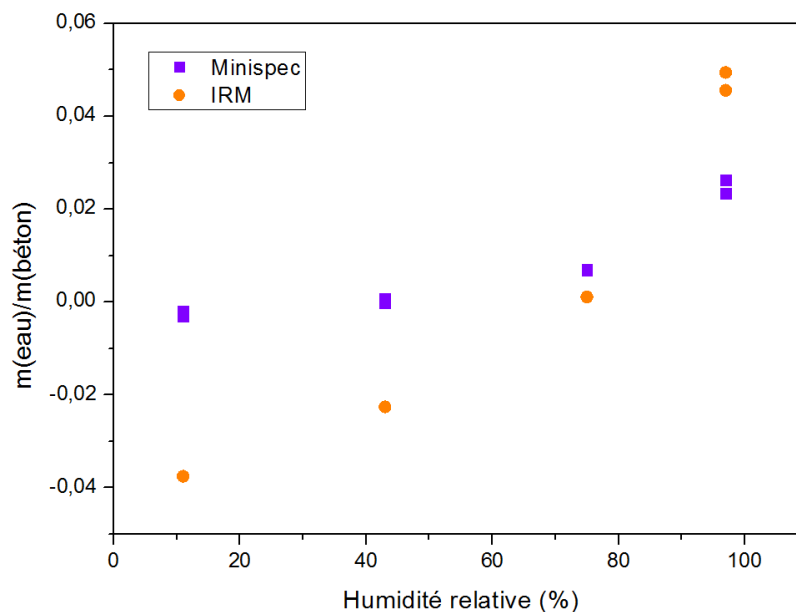


Figure 6.13 – Humidification des bétons pour les mesures avec Minispec ou IRM après stabilisation, en fonction de l’humidité relative à laquelle ils ont été soumis. Pour les humidités relatives les plus faibles, la masse d’eau adsorbée est négative car la référence est le béton soumis à l’atmosphère ambiante.

faible humidité relative, la masse d’eau adsorbée est négative, car il s’agit en réalité d’une désorption d’eau par rapport à l’état de référence.

On peut observer que les évolutions des taux d’eau selon l’humidité relative, n’est pas la même pour les deux échantillons. En effet, ils ont été réalisés dans des laboratoires différents, dans des conditions de climatisation différentes. Ils ont en particulier été soumis à des conditions atmosphériques différentes au cours de leur prise, après ouverture des moules. On constate donc que les conditions de fabrication et de séchage au cours de la prise ont des conséquences sur les propriétés finales du matériau.

6.2.2 Localisation de l’eau adsorbée

6.2.2.1 Humidification

Nous réalisons des profils de densité protonique sur la hauteur de nos échantillons afin de localiser l’eau dans l’éprouvette de béton de chanvre après la prise. Il est important de noter que sur ces profils, le haut se situe à gauche de l’échelle de hauteur. Les profils de densité protonique nous donne des profils de quantité d’eau sur la hauteur de l’échantillons.

Dans cette partie, nous avons utilisé la séquence SPI, qui permet d’enregistrer des signaux courts, qui relaxent rapidement. Cependant, avec cette séquence, nous captons

aussi du signal dû au porte échantillon. Tous les profils présentés sont donc des profils auxquels on a retranché le profil du porte échantillon à vide.

Nous mesurons les profils dans deux cas principaux : juste après la prise sous atmosphère de la salle climatisée, après stabilisation à 11 % d'humidité relative pour une éprouvette, et après stabilisation à 97 % d'humidité relative pour deux autres échantillons.

A 97 % d'humidité relative, nous avons réalisé l'expérience avec deux échantillons, dont l'un fabriqué en slurry, et le second en prewetting. Nous pouvons noter qu'il ne semble pas y avoir d'influence de la méthode de mise en place car les profils initiaux et après humidification sont très semblables pour les deux échantillons (figure de droite sur la figure 6.14).

Par ailleurs, on observe que le profil après humidification est au dessus du profil avant humidification. Cela paraît logique, car le béton absorbe de l'eau lorsqu'il est soumis à une humidité relative supérieure (pour la salle expérimentale, l'humidité était de 60 % environ). Cependant, on peut remarquer que cette augmentation d'humidité dans l'échantillon n'est pas homogène sur la hauteur de l'éprouvette. En effet, l'eau semble s'adsorber principalement dans la partie haute de l'échantillon, qui correspond à la "croûte" plus résistante que le reste de l'échantillon visible figure 2.4.

Lorsque l'on étudie l'humidification des échantillons soumis à 11 % d'humidité relative, cela correspond en réalité à une dessiccation, car l'atmosphère de la salle expérimentale avait une humidité relative d'environ 60%. On peut remarquer que, dans ce cas également, l'évolution de la quantité d'eau n'est pas homogène sur la hauteur de l'échantillon. Il semble en effet que dès l'état initial, il y ait moins d'eau dans la partie haute de l'échantillon, qui correspond à la croûte. Par la suite, la quantité d'eau semble diminuer principalement dans la partie basse de l'échantillon, de manière plutôt homogène.

6.2.2.2 Séchage du béton de chanvre après la prise

En plus des transferts d'eau pendant la prise, nous souhaitons étudier le séchage d'un échantillon de béton de chanvre à l'IRM. Cet échantillon est le même que présenté précédemment, fabriqué en slurry et soumis à 97 % d'humidité.

Au cours du séchage, nous avons réalisé des profils d'intensité de signal dans la hauteur du béton. Cette mesure donne la quantité d'eau dans chaque tranche du matériau définie par le gradient appliqué par l'IRM. Dans ces conditions, le haut de l'échantillon est à gauche et le bas à droite sur la représentation graphique de ces profils (figure 6.15).

Les résultats montrent que le séchage se déroule en deux étapes principales. Dans un premier temps, on observe une diminution de signal dans la zone autour de 0 cm, c'est à dire le haut de l'échantillon. Cette zone correspond à la "croûte" présente en haut de l'échantillon, alors que le reste de l'échantillon est plus friable. Dans un second temps, le reste de l'échantillon se dessature de manière homogène. Le fait que le séchage se fasse en deux étapes signifie que l'équilibre n'est pas le même dans les deux zones de l'échantillon.

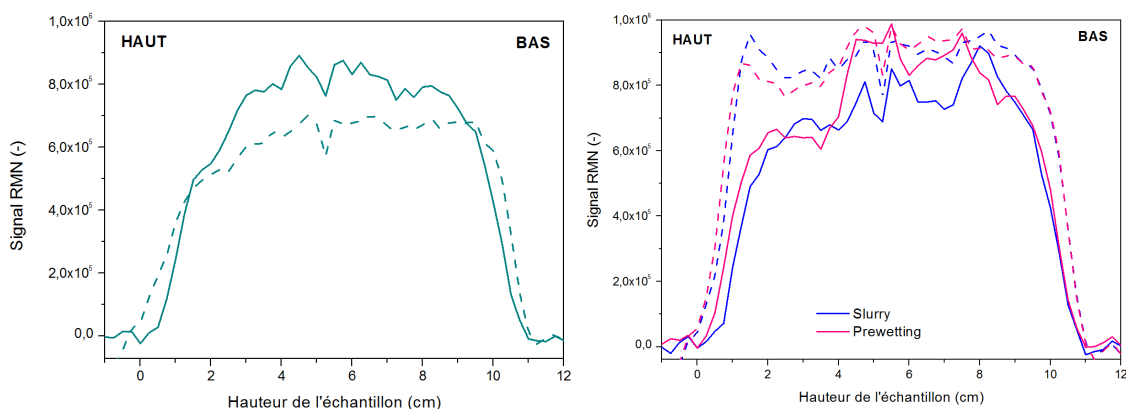


Figure 6.14 – A gauche : profils de teneur en eau d'un échantillon de béton de chanvre immédiatement après la prise à atmosphère ambiante (trait plein) et après avoir été placés à 11 % (trait pointillé). A droite : profils de teneur en eau de différents échantillons de béton de chanvre immédiatement après la prise à atmosphère ambiante (trait plein) et après avoir été placés à 97 % (trait pointillé). L'un a été fabriqué par la méthode slurry et le second par la méthode prewetting.

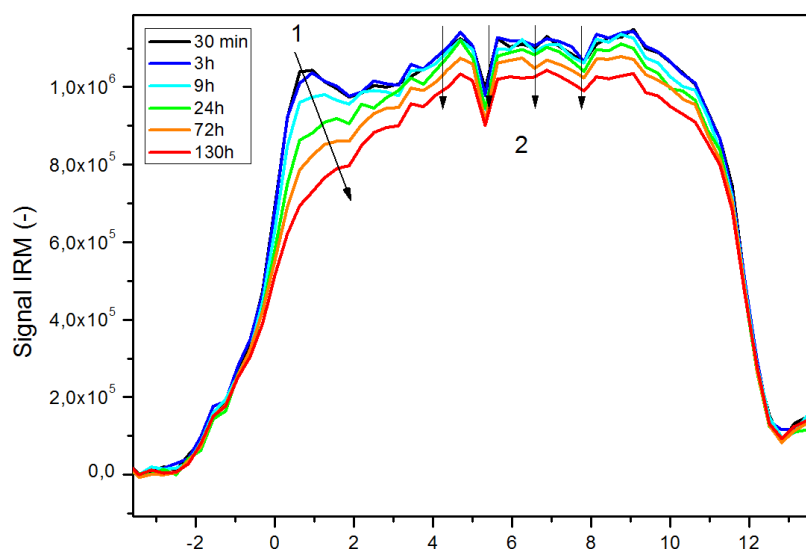


Figure 6.15 – Evolution des profils d'intensité dans le béton au cours du séchage. Le haut de l'éprouvette est à gauche et le bas à droite.

Le séchage commence donc dans la croûte, jusqu'à atteindre le même niveau de saturation que le reste de l'échantillon. A partir de ce moment, la dessaturation se fait de manière homogène dans l'échantillon.

Lors du séchage d'un milieu poreux, les mouvements capillaires sont essentiels lors de la première phase. Or, ces mouvements sont gouvernés par la taille des pores [87]. La différence de vitesse de séchage initiale pourrait donc être due à une légère différence de taille de pores entre la croûte du béton et le reste de l'échantillon. Elle pourrait également être due à un changement de la nature de la surface entre ces deux zones.

6.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux transferts d'eau sous forme de vapeur dans le béton de chanvre. Nous avons montré que les cinétiques d'humidification du liant et du chanvre dans le béton sont très proches de celles du liant et du chanvre seuls. Nous avons ensuite étudié des échantillons de béton de chanvre plus représentatifs d'un mur réel, et observé que la croûte de l'échantillon a un comportement particulier vis-à-vis de l'eau. C'est en tout cas dans cette partie que les transferts sont les plus visibles dans la gamme d'humidités que nous explorons. Par ailleurs, nous avons également observé au cours de ces expériences que les conditions de préparation et de prise de ces échantillons ont une influence considérable sur les propriétés hygriques du matériau final. En revanche, il semble que la méthode de préparation des échantillons n'ait pas d'impact sur l'hygroscopie du béton de chanvre.

Conclusion générale

Le béton de chanvre fait intervenir un granulat végétal particulier, à l'origine des propriétés hygrothermiques du matériau final. Cependant, il peut également conduire à une absence d'hydratation du ciment contenu dans le liant. Pour remédier à ce problème et éventuellement améliorer les performances hygrothermiques du béton de chanvre, il est essentiel de mieux comprendre les transferts d'eau dans ce matériau. Au cours de cette thèse, nous avons étudié les transferts d'eau à l'état liquide pendant la prise et sous forme vapeur après la prise.

La complexité de ce matériau nous a conduit à décomposer le béton de chanvre afin de comprendre les phénomènes qui régissent les transferts d'eau dans chaque composant avant d'étudier le béton.

Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés au liant du béton de chanvre, classiquement composé de chaux hydratée et de ciment dans les mêmes proportions. Nous avons étudié les pâtes de ciment et les pâtes de chaux séparément avant d'étudier les mélanges de ciment et chaux. Dans ce but, nous avons utilisé la RMN, qui permet de mesurer l'évolution de la structure poreuse, et la rhéométrie, qui donne accès au module élastique au cours du temps.

Nous avons dans une première partie étudié la prise d'une pâte de ciment. En comparant les résultats obtenus en RMN et en rhéométrie avec des mesures de calorimétrie isotherme, plus classique, nous avons pu identifier précisément les différentes étapes de la prise de la pâte de ciment. De cette manière, nous avons observé que lors de la période dormante, la structure poreuse n'évolue pas alors que le module élastique augmente, ce qui suggère un renforcement de la structure aux points de contact entre grains. Par la suite, les hydrates semblent précipiter de manière homogène dans les pores de la pâte de ciment.

L'étude du vieillissement d'une pâte de chaux nous a permis de constater une importante évolution du module élastique pendant les 24 premières heures après la fabrication de la pâte de chaux. En particulier, un changement de régime apparaît au bout de quelques heures et après lequel la structuration se fait encore plus vite. Dans le même temps, la structure poreuse est peu modifiée. Nous expliquons ces évolutions par un phénomène de dissolution-précipitation lors duquel de petits cristaux de portlandite précipitent aux points de contact des gros grains de portlandite initialement présents. L'augmentation

Conclusion générale

brusque du module élastique correspondrait alors à la formation d'un réseau de grains soudés entre eux qui traverserait l'échantillon. Le décalage temporel de ce saut observé en faisant varier la concentration solide des pâtes de chaux semble confirmer cette hypothèse.

Les mêmes méthodes de mesures nous ont permis d'étudier l'effet de la présence de chaux sur la prise d'une pâte de ciment. Nous avons constaté l'effet accélérateur de la chaux sur la prise du ciment. En effet, en présence de chaux, la période dormante disparaît, et la précipitation commence immédiatement dans les pores de la pâte de ciment. Cet effet est visible dès 4% en masse de chaux dans la pâte de ciment et s'accroît lorsque la fraction de chaux augmente jusqu'à une valeur seuil à partir de laquelle l'ajout de chaux n'a plus d'effet. Etant donné les faibles modifications de concentrations de la solution interstitielle induites par la présence de chaux dans la pâte, nous expliquons cet effet accélérateur par un effet de surface. Les grains de chaux étant plus petits que les grains de ciment, nous supposons que la chaux représente une surface supplémentaire disponible à la précipitation d'hydrates dans les pores de la pâte de ciment.

Dans ce chapitre, nous avons également étudié l'effet de la présence de chanvre sur la prise du ciment. Dans un premier temps, nous avons souhaité connaître l'effet des extractibles issus de la lixiviation de chanvre dans l'eau et dans une solution alcaline. Nous avons constaté que la présence d'extractibles du chanvre retarde l'hydratation du ciment, mais ne semble pas modifier significativement l'évolution de la structure poreuse. Pour se rapprocher des conditions de prise du ciment dans le béton de chanvre, nous avons ensuite réalisé des pâtes de ciment contenant des morceaux de chènevotte. De cette manière, nous avons pu constater que pour une fraction de chanvre dans le mélange correspondant à un béton de chanvre dont le liant serait uniquement constitué de ciment, le ciment s'hydrate très peu. En revanche, plus on diminue la fraction en chanvre, plus le ciment s'hydrate. Il semble donc que la particule de chènevotte agit comme un apport continu d'extractibles qui retardent voire bloquent l'hydratation du ciment. En présence de chaux, nous avons observé une augmentation du taux d'hydratation du ciment d'autant plus importante que la fraction en chaux augmente. Cet effet est probablement dû à la présence de chaux qui apporte une surface supplémentaire sur laquelle les extractibles peuvent s'adsorber. De cette manière, ils sont moins nombreux à s'adsorber à la surface des particules de ciment ou des hydrates, ce qui favorise l'hydratation. L'adsorption des extractibles sur les particules de ciment et de chaux pourrait être étudiée plus précisément, en mesurant le carbone organique total par exemple [88]. En pratique, la quantité d'eau semble être un paramètre clé pour l'hydratation du ciment. En effet, le farinage semble favorisé par une grande quantité d'eau. Il serait donc intéressant de poursuivre ce travail en étudiant l'effet de la quantité d'eau sur un mélange qui s'hydrate, de même que cela a été fait pour étudier l'effet de la chaux.

Dans le chapitre 4, nous nous sommes intéressés aux mécanismes qui gouvernent l'imbibition du chanvre. En mettant en place une expérience simple de pesée d'un échantillon suspendu à une balance et plongé dans l'eau, nous avons été amenés à penser que l'eau subit une contraction lorsqu'elle pénètre dans la paroi cellulaire du chanvre. Cette mesure

ne nous a donc pas permis de mesurer directement la masse d'eau entrée dans le chanvre au cours de l'imbibition. Pour la compléter, nous avons réalisé des expériences de RMN, qui permettent de différencier l'eau à l'intérieur de l'eau à l'extérieur du chanvre lorsqu'un échantillon est plongé dans un excès d'eau. De cette manière, nous avons confirmé les mesures présentées dans la littérature qui décrivent l'imbibition du chanvre comme extrêmement rapide dans les premières minutes. Nous avons également constaté que cette imbibition se poursuit ensuite pendant 3 jours, et que lors de cette seconde phase, le chanvre absorbe autant d'eau que lors de la première, pour arriver à environ 300 % de masse en eau. Cette cinétique de pénétration d'eau est très différente d'une imbibition capillaire dans un milieu poreux "classique". Pour mieux comprendre comment a lieu la pénétration de l'eau dans le chanvre, nous avons réalisé des mesures de micro-IRM. Nous avons alors constaté que la chènevotte est constituée de deux parties principales, le bois lignifié et la moelle. La moelle, plus hydrophile, s'imbibe rapidement, alors que le bois s'imbibe plus lentement. Les deux régimes de l'imbibition du chanvre correspondraient donc à l'imbibition de ces deux zones du chanvre. Dans les deux cas, nous supposons que le mécanisme est le même que pour le bois : l'eau pénètre par capillarité dans les lumen, et entre ensuite dans les parois cellulaires sous l'action des liaisons hydrogènes.

Une imbibition induit des modifications importantes de structure et influe sur les imbibitions suivantes. Nous avons pu mettre ces effets en évidence en séchant les échantillons imbibés et en les ré-imbibant dans les mêmes conditions. Nous avons constaté par la mesure RMN que la seconde imbibition est plus rapide que la première, et que le taux d'eau absorbée final est identique. La troisième imbibition est identique à la seconde. La structure du chanvre est donc modifiée de manière irréversible au cours de la première imbibition, mais pas par les imbibitions suivantes. La mesure par pesée semble indiquer que les variations de densités de l'eau envisagées lors de la première imbibition ne se produisent plus lors de la seconde imbibition.

Dans cette partie, nous avons également souhaité comparer notre méthode de suivi d'imbibition par RMN avec la méthode la plus répandue pour mesurer la capacité d'absorption d'eau du chanvre, à savoir la centrifugation et la pesée d'un échantillon préalablement plongé dans l'eau. Nous avons évalué les différences entre ces deux méthodes pour différents chanvres. Nous avons constaté que dans la plupart des cas, la centrifugation ne permet pas de retirer entièrement l'eau entre les particules de chènevotte et à la surface des particules de chanvre.

Les travaux réalisés dans les chapitres 3 et 4 nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes mettant en jeu l'eau dans les différents composants du béton de chanvre. Dans le chapitre 5, nous les avons étudiés dans le béton de chanvre à l'état frais, afin de connaître les transferts d'eau entre liant et chanvre. Cependant, avant d'étudier le béton de chanvre réel, nous nous sommes intéressés à un béton de chanvre modèle, afin d'étudier les transferts d'eau entre une pâte de ciment et un milieu poreux. Nous avons observé que quelle que soit la concentration initiale de la pâte de ciment, le fritté se sature immédiatement car la force capillaire qu'il exerce est supérieure à la force nécessaire à

Conclusion générale

comprimer la pâte pour en extraire de l'eau. Au cours de la prise, la pâte de ciment ré-aspire cette eau grâce aux effets capillaires créés par la contraction Le Châtelier.

Dans le béton de chanvre, nous avons observé des transferts similaires. Le chanvre absorbe de l'eau au liant très rapidement après le mélange, puis la restitue progressivement au cours de la prise. Cette restitution, comme dans le cas du système fritté + pâte de ciment, peut s'expliquer par la contraction Le Châtelier qui induit une inspiration d'eau par le liant. Or, nous avons observé au chapitre 3 que les extractibles ont un effet sur la prise du ciment. La compétition pour l'eau entre le ciment et le chanvre est souvent évoquée pour expliquer les problèmes de prise du béton de chanvre. Nous avons montré ici que ce n'est pas le cas, car le liant a en permanence de l'eau disponible pour s'hydrater. Cependant, cette eau provient du chanvre, elle est donc chargée d'extractibles, ce qui peut empêcher l'hydratation. Par ailleurs, il semble que le farinage soit favorisé en présence d'une grande quantité d'eau. On peut supposer que lorsque le mélange contient peu d'eau, il est plus difficile pour le chanvre d'en absorber. La quantité d'eau chargée d'extractibles transférée par la suite du chanvre vers le liant serait alors plus faible.

Dans une dernière partie, nous avons cherché à mieux comprendre les transferts d'eau sous forme de vapeur dans le béton de chanvre afin d'expliquer ses propriétés hygrothermiques remarquables. Dans ce but, nous avons étudié l'adsorption d'eau dans le liant, le chanvre et le béton de chanvre. La RMN nous a permis de quantifier, dans le béton de chanvre, l'eau adsorbée dans le liant et dans le chanvre. De cette manière, nous avons pu montrer que l'eau s'adsorbe de manière très similaire dans le béton et hors du béton, que ce soit pour le chanvre ou le liant. Nous avons également réalisé des mesures d'adsorption d'eau successives dans le béton, cependant, la reproductibilité de ces mesures n'a pas été vérifiée. Une étude plus approfondie dans ce sens permettrait de mieux comprendre l'évolution des propriétés isolantes du béton de chanvre au cours des premières années qui suivent sa mise en place.

Nous nous sommes également intéressés à la localisation de l'eau adsorbée dans un échantillon représentatif d'un mur. Sur de tels échantillons, nous avons pu observer que notre mélange de ciment, chaux et chanvre conduit à des bétons friables, peu hydratés. Nous avons observé une croûte caractéristique, plus foncée et plus solide, sur la surface de séchage de nos éprouvettes. Lors de nos expériences de séchage et ré-imbibition d'échantillons de chanvre du chapitre 4, nous avons observé une croûte similaire sur la surface de séchage d'un échantillon de chanvre imbibé. Nous avons attribué cette croûte à des extractibles ayant migré vers la surface libre lors du séchage et qui se sont déposés en haut de l'échantillon. Nous pensons donc que dans les cas de farinage, la croûte observée correspond à des extractibles présents en solution et qui ont migré vers la surface libre au cours du séchage.

Bibliographie

- [1] M. C. G. Juenger and Hamlin M Jennings. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes. *Cement and concrete research*, 32(3) :393–399, 2002.
- [2] V. Nozahic and S. Amziane. Vers des bétons de chanvre à hautes performances mécaniques. *AUGC, Chambéry*, 2012.
- [3] V. Cérézo. *Propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques d’un matériau à base de particules végétales : approche expérimentale et modélisation théorique*. Thèse, INSA de Lyon, 2005.
- [4] A. Evrard. Transient hygrothermal behaviour of lime-hemp materials. *PhD, Université Catholique De Louvain*, 2008.
- [5] T. Colinart, P. Glouannec, and P. Chauvelon. Influence of the setting process and the formulation on the drying of hemp concrete. *Construction and Building materials*, 30 :372–380, 2012.
- [6] Y. Diquelou, E. Gourlay, L. Arnaud, and B. Kurek. Impact of hemp shiv on cement setting and hardening : Influence of the extracted components from the aggregates and study of the interfaces with the inorganic matrix. *Cement and Concrete Composites*, 55 :112–121, 2015.
- [7] A. Arizzi, G. Cultrone, M. Brümmer, and H. Viles. A chemical, morphological and mineralogical study on the interaction between hemp hurds and aerial and natural hydraulic lime particles : Implications for mortar manufacturing. *Construction and Building Materials*, 75 :375–384, 2015.
- [8] P. Faure, U. Peter, D. Lesueur, and P. Coussot. Water transfers within hemp lime concrete followed by NMR. *Cement and Concrete Research*, 42(11) :1468–1474, 2012.
- [9] E. Terpáková, L. Kidalová, A. Eštoková, J. Čigášová, and N. Številová. Chemical modification of hemp shives and their characterization. *Procedia Engineering*, 42 :931–941, 2012.
- [10] N. Številová, E. Terpáková, J. Čigášová, J. Junák, and L. Kidalová. Chemically treated hemp shives as a suitable organic filler for lightweight composites preparing. *Procedia Engineering*, 42 :948–954, 2012.
- [11] N. Stevilova, J. Cigasova, P. Purcz, and I. Schwarzova. Long-term water absorption behaviour of hemp hurds composites. *Chemical Engineering*, 39, 2014.

Bibliographie

- [12] Y. Diquelou. *Interactions entre les granulats de chanvre et les liants à base de ciment et de chaux : Mécanismes de la prise et propriétés des interfaces formées dans les agrobétons*. PhD thesis, Reims, 2013.
- [13] A.D. Tran Le. *Etude des transferts hygrothermiques dans le béton de chanvre et leur application au bâtiment*. PhD thesis, Reims, 2010.
- [14] F Collet. *Caractérisation hydrique et thermique de matériaux à faibles impacts environnementaux*. PhD thesis, INSA de Rennes, 2004.
- [15] S. Amziane and L. Arnaud. *Les bétons de granulats d'origine végétale : Application au béton de chanvre*. Lavoisier, 2013.
- [16] D. Samri. *Analyse physique et caractérisation hygrothermique des matériaux de construction : approche expérimentale et modélisation numérique*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2008.
- [17] Y. A. Oumeziane. *Evaluation des performances hygrothermiques d'une paroi par simulation numérique : application aux parois en béton de chanvre*. PhD thesis, INSA de Rennes, 2013.
- [18] A. Nonat. The structure and stoichiometry of c-s-h. *Cement and Concrete Research*, 34(9) :1521–1528, 2004.
- [19] www.cementlab.com.
- [20] I. G. Richardson. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38(2) :137–158, 2008.
- [21] H. Viallis-Terrisse. Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. analogie avec les argiles. *These, Université de Bourgogne*, 2000.
- [22] S. P. Jiang, J. C. Mutin, and A. Nonat. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. i. the fundamental processes involved during the cement setting. *Cement and Concrete Research*, 25(4) :779–789, 1995.
- [23] S. P. Jiang, J. C. Mutin, and A. Nonat. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting II. physico-chemical parameters determining the coagulation process. *Cement and concrete research*, 26(3) :491–500, 1996.
- [24] S. Garrault-Gauffinet and A. Nonat. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (CSH) nucleation. *Journal of crystal growth*, 200(3) :565–574, 1999.
- [25] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, and J. J. Thomas. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(12) :1208–1223, 2011.
- [26] F. Begarin, S. Garrault, A. Nonat, and L. Nicoleau. Hydration of alite containing aluminium. *Advances in Applied Ceramics*, 110(3) :127–130, 2011.
- [27] K. L. Scrivener and A. Nonat. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, 41(7) :651–665, 2011.

- [28] J. J. Thomas. The instantaneous apparent activation energy of cement hydration measured using a novel calorimetry-based method. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(10) :3291–3296, 2012.
- [29] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, and K. Scrivener. Influence of limestone on the hydration of portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38(6) :848–860, 2008.
- [30] L. Nicoleau. Accelerated growth of calcium silicate hydrates : experiments and simulations. *Cement and Concrete Research*, 41(12) :1339–1348, 2011.
- [31] J. J. Thomas, H. M. Jennings, and J. J. Chen. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11) :4327–4334, 2009.
- [32] V. Kocaba, E. Gallucci, and K. L. Scrivener. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(3) :511–525, 2012.
- [33] A. M. Neville. *Properties of concrete*. Pitman London, 1963.
- [34] F. M. Lea. *The chemistry of cement and concrete*. 1970.
- [35] M. Vitruvius Pollio and F. Granger. *On architecture*. Number 251. Cambridge [etc.] : Harvard University Press [etc.], 1983.
- [36] ATHEBA. Connaissance du bati ancien - comprendre son comportement hygrométrique. Technical report, Maisons paysannes de France, 2010.
- [37] M. Stefanidou and I. Papayianni. The role of aggregates on the structure and properties of lime mortars. *Cement and Concrete Composites*, 27(9–10) :914–919, 2005.
- [38] Y. Sébaïbi. *Influence d'une chaux magnésienne de type "S" sur les propriétés d'un mortier de ciment Portland. Comparaison avec d'autres types de chaux*. PhD thesis, 2000.
- [39] M. Thiery. *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*. PhD thesis, 2005.
- [40] G. Mascolo, M. C. Mascolo, A. Vitale, and O. Marino. Microstructure evolution of lime putty upon aging. *Journal of Crystal Growth*, 312(16–17) :2363–2368, 2010.
- [41] C. Rodriguez-Navarro, E. Hansen, and W. S. Ginell. Calcium hydroxide crystal evolution upon aging of lime putty. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(11) :3032–3034, 1998.
- [42] E. Ruiz-Agudo and C. Rodriguez-Navarro. Microstructure and rheology of lime putty. *Langmuir*, 26(6) :3868–3877, 2010.
- [43] A. Arizzi, R. Hendrickx, G. Cultrone, and K. Van Balen. Differences in the rheological properties of calcitic and dolomitic lime slurries : influence of particle characteristics and practical implications in lime-based mortar manufacturing. *Materiales de Construcción*, 62(306) :231–250, 2012.

Bibliographie

- [44] J. Lanas and J. I. Alvarez-Galindo. Masonry repair lime-based mortars : factors affecting the mechanical behavior. *Cement and Concrete Research*, 33(11) :1867–1876, 2003.
- [45] M. Arandigoyen and J. I. Alvarez. Blended pastes of cement and lime : Pore structure and capillary porosity. *Applied Surface Science*, 252(23) :8077–8085, 2006.
- [46] Y. Sébaïbi, R. M. Dheilly, and M. Quéneudec. A study of the viscosity of lime–cement paste : influence of the physico-chemical characteristics of lime. *Construction and Building Materials*, 18(9) :653–660, 2004.
- [47] M. Arandigoyen, J. L. P. Bernal, M. A. B. López, and J. I. Alvarez. Lime-pastes with different kneading water : Pore structure and capillary porosity. *Applied Surface Science*, 252(5) :1449–1459, 2005.
- [48] M. Arandigoyen and J. I. Alvarez. Pore structure and mechanical properties of cement–lime mortars. *Cement and Concrete Research*, 37(5) :767–775, 2007.
- [49] H. Uchikawa. The role of free lime in early hydration of alite - retarder or accelerator ? 1984.
- [50] S. Garrault and A. Nonat. Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces : experimental study and numerical simulations. *Langmuir*, 17(26) :8131–8138, 2001.
- [51] M. Vignon. Le chanvre et ses applications. CERMAV Grenoble.
- [52] D. Sedan. *Etudes des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment : influence sur les propriétés mécaniques du composite*. thesis, Université de Limoges.
- [53] M. Le Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J.-P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebrethiere, V. Gloaguen, and P. Krausz. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 39(3) :514–522, 2008.
- [54] J. F. Siau. *Transport Processes in Wood*. 1984.
- [55] C. A. S. Hill and A. N. Papadopoulos. A review of methods used to determine the size of the cell wall microvoids of wood. *Journal-Institute of wood science*, 15(6 ; ISSU 90) :337–345, 2001.
- [56] G. Almeida, S. Leclerc, and P. Perre. Nmr imaging of fluid pathways during drainage of softwood in a pressure membrane chamber. *International Journal of Multiphase Flow*, 34(3) :312–321, 2008.
- [57] K. Jin, Z. Qin, and M. J. Buehler. Molecular deformation mechanisms of the wood cell wall material. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 42 :198–206, 2015.
- [58] M. Bouasker, N. Belayachi, D. Hoxha, and M. Al-Mukhtar. Physical characterization of natural straw fibers as aggregates for construction materials applications. *Materials*, 7(4) :3034–3048, 2014.

- [59] T. L. N. Huyen, TKint Queneudec M., C. Remond, B. Chabbert, and R.-M. Dheilly. Saccharification of miscanthus x giganteus, incorporation of lignocellulosic by-product in cementitious matrix. *Comptes rendus biologies*, 334(11) :837–e1, 2011.
- [60] Y. Sun and J. Cheng. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review. *Bioresource technology*, 83(1) :1–11, 2002.
- [61] S. Motellier, Y. Charles, C. RICHET, and R. Ayach. Identification et caractérisation des produits d’hydrolyse de la cellulose par une eau cimentaire.
- [62] C. J. Knill and J. F. Kennedy. Degradation of cellulose under alkaline conditions. *Carbohydrate Polymers*, 51(3) :281–300, 2003.
- [63] S. Garrault, Y. Sallier, M. Michaux, and A. Nonat. Retardation mechanisms of sodium gluconate for hydration of pure tricalcium silicate and alite in cement. In *29 th Cement and Concrete Science Congress*, 2009.
- [64] A. Govin. *Aspects physico-chimiques de l’interaction bois-ciment - Modification de l’hydratation du ciment par le bois*. PhD thesis.
- [65] E. W. Washburn. The dynamics of capillary flow. *Physical review*, 17(3) :273, 1921.
- [66] P. Coussot and E. Guyon. *Rhéophysique : La matière dans tous ses états*. 2012.
- [67] F. Osselin. *Thermochemical-based poroelastic modelling of salt crystallization, and a new multiphase flow experiment : how to assess injectivity evolution in the context of CO2 storage in deep aquifers*. PhD thesis, Université Paris Est, 2013.
- [68] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, and C. Brumaud. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(1) :148–157, 2012.
- [69] B. Kastler and D. Vetter. *Comprendre l’IRM : Manuel d’auto-apprentissage*. Elsevier Masson, 2011.
- [70] P. F. Faure and S. Rodts. Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes. *Magnetic Resonance Imaging*, 26(8) :1183–1196, 2008.
- [71] K. R. Brownstein and C. E. Tarr. Importance of classical diffusion in nmr studies of water in biological cells. *Physical Review A*, 19(6) :2446, 1979.
- [72] S. Emid and J. H. N. Creyghton. High resolution nmr imaging in solids. *Physica B+C*, 128(1) :81–83, 1985.
- [73] J. Magat. *Apport de l’Imagerie par Résonance Magnétique dans l’étude des mécanismes de structuration des matériaux cimentaires : application au suivi des modifications engendrées par le séchage*. PhD thesis, Paris Est, 2008.
- [74] M. Weiger, M. Stampanoni, and K. Pruessmann. Direct depiction of bone microstructure using mri with zero echo time. *Bone*, 54(1) :44–47, 2013.
- [75] www.maisonbrico.com.
- [76] N. Q. Dzuy and D. V. Boger. Direct yield stress measurement with the vane method. *Journal of Rheology (1978-present)*, 29(3) :335–347, 1985.

Bibliographie

- [77] G. Ovarlez, F. Mahaut, F. Bertrand, and X. Chateau. Flows and heterogeneities with a vane tool : Magnetic resonance imaging measurements. *Journal of Rheology*, 55(2) :197–223, 2011.
- [78] G. Ovarlez. Caractérisation rhéologique des fluides à seuil. 20 :28–43, 2011.
- [79] G. Ovarlez and P. Coussot. Physical age of soft-jammed systems. *Physical Review E*, 76(1) :011406, 2007.
- [80] A. Ponton and G. Ovarlez. Systèmes évolutifs. 17 :8–35, 2010.
- [81] B. Lothenbach and F. Winnefeld. Thermodynamic modelling of the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2) :209–226, 2006.
- [82] A. M. Cheumani Yona. *Étude de la microstructure des composites bois/ciment par relaxométrie RMN du proton*. PhD thesis, Bordeaux 1, 2009.
- [83] J. Thiery, S. Rodts, E. Keita, X. Chateau, P. Faure, D. Courtier-Murias, T. E. Kodger, and P. Coussot. Water transfer and crack regimes in nanocolloidal gels. *Physical Review E*, 91(4) :042407, 2015.
- [84] P. Coussot. *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials : applications in industry and environment*. John Wiley & Sons, 2005.
- [85] C. Marlière. *Etude des transferts hydriques en milieux poreux en présence de polymères rétenteurs d’eau : Application au mortier*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2014.
- [86] C. Brumaud. *Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l’ajout d’éthers de cellulose dans une suspension cimentaire*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2011.
- [87] P. Coussot, C. Gauthier, D. Nadji, J.-C. Borgotti, P. Vié, and F. Bertrand. Mouvements capillaires durant le séchage d’une pâte granulaire. *Comptes rendus de l’académie des sciences-Series IIB-mechanics-physics-astronomy*, 327(10) :1101–1106, 1999.
- [88] H. Bessaies. Polymères et propriétés rhéologiques d’une pâte de ciment : une approche physique générique. 2015.

Impact de la répartition et des transferts d'eau dans les matériaux de construction à base de chaux formulées

Le béton de chanvre est obtenu par le mélange d'un granulats végétal, constitué de bois de chanvre, et d'un liant. Il confère au mur de bonnes propriétés d'isolation thermique et acoustique, ainsi qu'une régulation de l'humidité. Cependant, des problèmes de non-prise, qui semblent fortement liés aux transferts d'eau dans le béton au cours des premières heures, peuvent parfois se produire. La RMN permet de quantifier l'eau dans le chanvre et dans le liant et donc de décrire et comprendre les transferts au cours de la prise.

Nous montrons d'abord que, dans le liant constitué d'un mélange de chaux hydratée et de ciment, la chaux accélère la prise du ciment. Cette prise est d'autant plus inhibée que la quantité de chanvre au contact du ciment est importante. Nous montrons également que l'absorption d'eau par le granulats de chanvre s'étale sur trois jours, et qu'elle se produit en deux phases successives correspondant à l'imprégnation de deux zones du chanvre. L'étude des transferts dans le béton pendant la prise révèle une absorption d'eau rapide par le chanvre initialement, puis un transfert vers le liant. L'étude d'un béton de chanvre "modèle" nous permet d'associer ce transfert au retrait chimique du ciment au cours de la prise.

Impact of water transfers on the properties of lime-based building materials

Hemp concrete results from the mix of a vegetal aggregate (hemp shives) and a binder. It provides thermal and acoustic insulation to the wall, as well as a good moisture regulation. However, problems sometimes occur during setting, that seem strongly linked to transfers of water in the concrete in the first hours. NMR allows to quantify water in hemp and in the binder and thus to describe and understand the transfers during setting.

Firstly, we show that, in the binder consisting of a mixture of hydrated lime and cement, lime accelerates cement hydration. This hydration is inhibited as the amount of hemp in contact with the cement increases. We also show that the absorption of water by hemp shives is takes place during three days, and it occurs in two successive phases corresponding to two areas of hemp that imbibe. The study of transfers in the concrete during the setting shows a rapid water absorption by the hemp initially, followed by a transfer to the binder. The study of a "model" hemp concrete allows us to associate this transfer to the chemical shrinkage of cement during hydration.